Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

151. BAND, 1. HEFT

MIT 4 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 4. MAI 1956)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1956

Z. anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*.

Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 27901
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Band 151 **Inhaltsverzeichnis** Heft 1

Originalabhandlungen Seite

Schulek, E., O. Szakács und **M. Szakács,** Beiträge zur titrimetrischen Borsäure-Bestimmung. II. Mitteilung. Mit 2 Textabbildungen 1

Balliczo, H., und **G. Doppler,** Erdalkalianalyse: I. Teil. Der Fällungsaustausch. Mit 1 Textabbildung 16

Shukla, B. K., and **J. V. S. Ramanjaneyulu,** Catalysis of Hydrogen Peroxide-Hydriodic Acid Reaction by Tungstate Ions. 28

Ramanjaneyulu, J. V. S., and **B. K. Shukla,** Inorganic Complexes in Volumetric Analysis — Part I. Use of Ferric Oxalate Complex in the Estimation of Iodide. 31

Ramanjaneyulu, J. V. S., and **B. K. Shukla,** Inorganic Complexes in Volumetric Analysis — Part II. Use of Ferric Phosphate Complex in the Estimation of Iodide. 34

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

151. BAND

MIT 70 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
1956

Alle Rechte vorbehalten
Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages
ist es auch nicht gestattet, einzelne Beiträge oder Teile daraus
auf photomechanischem Wege (Photokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen
Springer-Verlag, Berlin · Göttingen · Heidelberg
Printed in Germany

Druck: Wiesbadener Graphische Betriebe GmbH

Inhalt des 151. Bandes

Originalabhandlungen

Seite

Balłczo, H., und **G. Doppler,** Erdalkalianalyse. I. Teil. Der Fällungsaustausch. Mit 1 Textabbildung 16

Bhaduri, A. S., Salicylhydroxamic Acid as an Analytical Reagent. Part 1— Gravimetric Estimation of Cadmium, Uranium and Vanadium 109

Bitskei, J., Eine Methode zur schnellen Bestimmung von Bromid, sowie von Bromid und Jodid nebeneinander in Anwesenheit von Chlorid 423

Blasius, E., und **G. Olbrich,** Komplexon-Austauscherharze, Herstellung und analytische Verwendung. Mit 2 Textabbildungen 81

Castiglioni, A., Eine papierchromatographische Methode zum Nachweis von Wasser im Cyclohexanon und im Cyclohexanol 269

Csapó, F., M. Bihari, M. Gilde und **E. Sztankó,** Die quantitative Mikrobestimmung von Bor durch p_H-Messung von Mannitoborsäure 273

Eisenbrand, J., und **D. Pfeil,** Beitrag zur Bestimmung des Coffeins in verschiedenen Lebensmitteln. Mit 5 Textabbildungen 241

Geilmann, W., und **R. Neeb,** Beiträge zur analytischen Chemie des Rheniums. 23. Die colorimetrische Rheniumbestimmung mit 2,4-Diphenylthiosemicarbazid 401

Hahn, H., und **F. Burow,** Über eine konduktometrische Methode zur Bestimmung freier Säuren in Gegenwart von zur Hydrolyse neigenden Metallsalzen. I. Mitteilung. Über die Bestimmung von freier Schwefelsäure in Anwesenheit von Titan(IV)-, Chrom(III)- und Eisen(III)-sulfat. Mit 4 Textabbildungen 91

Hahn, H., und **W. Kleinwort,** Über eine indirekte polarographische Methode zur Bestimmung von Mikromengen Selen. Mit 1 Textabbildung 98

Hahn, M., J. Kolšek und **M. Perpar,** Beitrag zur photometrischen Bestimmung von Antipyrin mit p-Dimethylaminobenzaldehyd. Mit 2 Textabbildungen 104

Hartmann, S., Die Bestimmung geringer Phosphatmengen neben großen Mengen Vanadat 332

Kick, H., Flammenphotometrische Bestimmung des Mangans in Pflanzenaschen in Gegenwart von Kalium und Gallium 406

Mutschin, A., und **Chr. Glassmann,** Zur Beurteilung der Paraffine. Mit 13 Textabbildungen 161

Neu, R., Über die Verwendung stabiler Diazoniumsalze als Reagentien in der Papierchromatographie zum Nachweis von Flavonen 321

Neu, R., Aromatische Borsäuren als bathochrome Reagentien für Flavone. Analytische Untersuchungen auf dem Flavon-Gebiet. VIII. Mitteilung. 328

Pfudl, H., Beiträge zum Nachweis von Monobromessigsäure 191

Ramanjaneyulu, J. V. S., and **B. K. Shukla,** Inorganic Complexes in Volumetric Analysis—Part I. Use of Ferric Oxalate Complex in the Estimation of Iodide 31

Ramanjaneyulu, J. V. S., and **B. K. Shukla,** Inorganic Complexes in Volumetric Analysis—Part II. Use of Ferric Phosphate Complex in the Estimation of Iodide 34

Ramanjaneyulu, J. V. S., and **B. K. Shukla,** Inorganic Complexes in Volumetric Analysis.—Part III. Use of Ferric Fluoride Complex in the Estimation of Iodide 184

Seite

Rao, G. Gopala and **T. P. Sastri,** Vanadametric Estimation of Hydroquinone and Metol. With Diphenylbenzidine and N-Phenylanthranilic Acid as Inside Indicators 415

Rao, G. Gopala, and **N. Venkateswara Rao,** Volumetric Estimation of Indigo and Indigo Sulphonic Acid with Potassium Dichromate 347

Rao, G. Gopala, N. Venkateswara Rao and **I. Subramanyam,** Cerimetric Estimation of Indigo Carmine 353

Ruf, E., Photometrische Bestimmung von Phosphor- und Kieselsäure aus einer Lösung nach Isolierung der beiden Stoffe durch Extraktion mit Isobutylalkohol. Mit 7 Textabbildungen 169

Schleicher, A., Katalyse und Induktion bei Redox-Reaktionen. VIII. Gegenseitige und Selbstinduktion bei elektroanalytischen Fällungen 413

Schulek, E., O. Szakács und **M. Szakács,** Beiträge zur titrimetrischen Borsäure-Bestimmung. II. Mitteilung. Mit 2 Textabbildungen 1

Shukla, B. K., and **J. V. S. Ramanjaneyulu,** Catalysis of Hydrogen Peroxide-Hydriodic Acid Reaction by Tungstate Ions 28

Sommer, G., Studien zur anorganischen Papierchromatographie. 2. Mitteilung. Der Nachweis der Alkali- und Erdalkalimetalle. Mit 2 Textabbildungen 336

Tišler, M., 4-substituierte Thiosemicarbazide als Reagentien zur Charakterisierung von Aldehyden und Ketonen. III. 4-p-Bromphenylthiosemicarbazid 187

Venugopalan, M., and **K. U. Mathai,** Studies on the Oxydation of Red Phosphorus by Potassium Permangante in an Acid Medium. With 3 figures in the text 262

Wehber, P., Die Leukobase von Bindschedlers Grün als Redoxindicator in der Chelatometrie 276

Wiele, H., Zur Borbestimmung in borhaltigen Düngemitteln 270

Zimmer, H., Ein Verfahren zur Bestimmung kleinster Nitritmengen 258

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Spektralanalyse (Á. Bardócz und F. Varsányi; A. K. Rusanov und T. I. Tarasova; E. K. Jaycox; J. A. M. Dikhoff und N. W. H. Addink; N. Haigh; A. G. Gassmann und Mitarb.; T. J. Hugo; J. P. Pagliassotti und Mitarb.; C. M. Gambrill und Mitarb.; V. W. Meloche und Mitarb.; E. C. Mills und S. E. Hermon; E. C. Mills und S. E. Hermon; W. J. Price; C. Feldman; G. Gorbach) 195

Anwendung von Hochfrequenzoscillatoren (D. G. Flom und P. J. Elving; F. W. Jensen und A. L. Parrack) 198

Polarographie (M. M. Nicholson; R. J. Newcombe und W. Boardman; D. J. Rosie und W. D. Cooke; C. A. Streuli und W. D. Cooke; E. L. Colichman) 199

Literatur (Cl. Duval; K. Paech und K. V. Tracey; H. Remy; W. Schulze) . . 277

Ultrarotspektrometrie (J. J. Kirkland; K. F. Luft; I. V. Berezin und G. B. Meluzova). Mit 1 Textabbildung 278

Elektromagnetischer Vibrator für Elektroden zur Polarographie und amperometrischen Titration (A. J. Lindsey; W. Dirscherl und K. Otto) 280

Säulenchromatographie (B. Drake; B. Drake; R. J. P. Williams, L. Hagdahl und A. Tiselius; A. Klinkenberg) 280

Papierchromatographie (A. Lacourt und P. Heyndryckx; Z. Pechan, D. Kaláb und E. Paleček; D. Kaláb; D. Kaláb und F. Franěk; J. R. A. Anderson und E. C. Martin; C. Bighi; F. H. Pollard, J. F. W. McOmie und A. J. Banister). Mit 1 Textabbildung 281

Verwendung von Jodmonochlorid bei Bromattitrationen (G. S. Deshmukh und M. G. Bapat; L. W. Andrews) 284

Seite

Kobalt(III)-oxydimetrie (C. E. Bricker und L. J. Loeffler; P. B. Sweetser und C. E. Bricker; C. E. Bricker und P. B. Sweetser) 285
Volumetrische Bestimmungen mit Chloramin T-Lösungen (B. Singh und K. Ch. Sood) 285
Eisen(II)-äthylendiaminsulfat als reduktometrisches Reagens (B. Singh und S. Singh; K. P. Caraway und R. E. Oesper; G. Wittmann; B. Singh, S. Singh und H. Singh) 285
Verbesserte Kontrollsysteme für Mikrobüretten (A. G. Hamlin und J. M. Bather; A.-G. Hybinette und A. A. Benedetti-Pichler; J. T. Stock und M. A. Fill). Mit 2 Textabbildungen 286
Genauigkeit der Röntgenstrahlemissionsspektrographie (H. A. Liebhafsky, H. G. Pfeiffer und P. D. Zemany) 359
Flammenphotometrie (J. Spector; Johnson und Wischmeier; C. F. Rothe) 359
Differentialmessungen des Reflexionsvermögens (C. A. Lermond und L. B. Rogers) 360
Fehlermöglichkeiten bei der indirekten Spektralphotometrie (J. J. Lothe). . 360
Differentialcolorimetrie in salzhaltigem Medium (C. Mentzer und J. Jouanneteau). 361
Potentiometrische Endpunktsanzeige bei der Karl-Fischer-Titration (F. L. J. van Lamoen und H. Borsten; A. Johansson). Mit 1 Textabbildung 361
Coulometrische Titrationen (R. Schreiber und W. D. Cooke; W. D. Cooke, C. N. Reilley und N. H. Furman; H. L. Richter jr.). Mit 1 Textabbildung 362
Elektrophorese (L. F. J. Parker; R. Munier; R. Bourrillon und R. Got; H. Michl; H. G. Kunkel und R. J. Slater; M. Maki; M. Maki). Mit 2 Textabbildungen 363
Sichtbarmachung von wenig flüssigem oder dampfförmigen Wasser (J. Sivadjian; J. Sivadjian) 365
Turbidimetrische Kontrolle von Lösungen hochmolekularer Stoffe (B. Sedláček). 365
Darstellung von Produkten durch elektrolytische Reduktion oder Oxydation (F. Kaufman, E. Ossofsky und H. J. Cook; A. Hickling) 365
Einfluß der Fällungsbedingungen auf die Morphologie von Bariumsulfatniederschlägen (Sh. Okada und S. Magari; R. B. Fischer; E. Schulek, E. Pungor und F. Guba) 366
Löslichkeit der Hydroxyde von Cadmium, Zink und Kupfer und Abhängigkeit der Löslichkeit vom p_H-Wert (P. N. Kovalenko) 366
Chloramin B als Oxydationsmittel in der Maßanalyse (A. Singh; B. Singh und G. Singh; R. Ch. Paul und A. Singh) 366
Chlordioxyd in Eisessiglösung als oxydimetrische Maßflüssigkeit (S. Škramovský, Z. Tauer und J. Novotný; S. Škramovský, Z. Tauer und J. Novotný; O. Tomíček und A. Heyrovský) 367
Jodoxin als Reagens (A. K. Mukherjee und B. Banerjee; R. Berg; R. Berg und H. Küstenmacher) 367
Zuverlässige Silberelektrode für potentiometrische Messungen (C. L. Gordon). Mit 1 Textabbildung 368
Brauchbarkeit von Tellurelektroden für Säure-Base-Titrationen (A. R. Tourky, I. M. Issa und S. A. Awad) 368
Photoelektrisches Polarimeter (E. Landt und H. Hirschmüller; T. B. Crumpler, W. H. Dyre und A. Spell) 368
Röntgenstrahlen-Photoelektronen-Spektrometer mit elektrostatischer Ablenkung (R. G. Steinhardt jr., F. A. D. Granados und G. I. Post) 369
Gasanalyseapparatur auf dem Ionisationskammerprinzip (P. F. Deisler jr., K. W. McHenry jr. und R. H. Wilhelm) 369
Digestions- und Filtrierapparat zur Extraktion von festen Substanzen (G. R. van Atta und J. Guggolz; E. Schwarz-Bergkampf). Mit 1 Textabbildung 369
Natriummetavanadat als volumetrisches Reagens (B. Singh und S. Singh; B. Singh und R. Singh) 426

Seite

Resorcylaldoxim als Reagens (A. K. Mukherjee; F. Ephraim) 427
1,10-Phenanthrolin, 2,2′-Dipyridyl, 2,2′,2″-Tripyridyl, 2,2′-Dichinolyl und ihre 1-, 2-, 3- und 4-substituierten Derivate als analytische Reagentien (G. F. Smith; D. H. Wilkins, A. A. Schilt und G. F. Smith; G. F. Smith u. Mitarb.; D. H. Wilkins, A. A. Schilt und G. F. Smith) 427
Ersatz von Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium in der qualitativen Analyse durch Thioacetamid (H. Bloemendal und T. A. Veerkamp; W. F. Bon; W. F. Bon) 428
Verwendung von Lithiumhydroxyd zur Trennung der Kupfer- von der Arsengruppe in der qualitativen Analyse (H. Holness und R. F. G. Trewick; C. F. James und P. Woodward; L. J. Curtman und J. K. Marcus) 428
Verwendbarkeit von Azoderivaten der Salicylsäure und des Oxins in der anorganischen Analyse (R. Das und S. S. Guha Sircar) 428
Metallbestimmungen in Form der Komplexe mit Antipyrin und Rhodanid (E. Sudô; E. Sudô; E. Sudô) 429
Spektrophotometrische Untersuchungen einiger Komplexverbindungen in Lösung (A. Okáč und L. Sommer; A. Okáč und L. Sommer) 430
Extrahierbarkeit einiger Metallbromide aus wäßriger Lösung (A. R. Denaro und V. J. Occleshaw) 430
Komplexone und ihre analytischen Anwendungsmöglichkeiten (G. Schwarzenbach) 430
Bestimmung relativer Komplexbildungskonstanten von Komplexen der Äthylendiamintetraessigsäure mit Cd, Zn, Cu, Pb und Ni (K. Bril und P. Krumholz; R. Přibil und B. Matyska; W. Furness, P. Crowshaw und W. C. Davies; R. L. Pecsok) 431
Dinatriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure als Urtitersubstanz (H. J. Blaedel und H. T. Knight) 431
4-Aminopyridin als Urtitersubstanz zur Einstellung von Säuren (C. E. van Hall und K. G. Stone) 432
Zinkdipyridorhodanid zur Titerstellung von Komplexon III-lösung (B. Buděšínský) 432
Thermostabilität analytischer Standards (Cl. Duval; Cl. Duval) 432
„Helianthometrie" (Gy. Almássy und I. Dezső; Gy. Almássy und E. Kovács) . 433
Colorimetrische Bestimmung des p_H-Wertes mit Indicatoren (G. Monod-Herzen) 433
Verwendung von Phenolrot-Methylenblaumischindicator (M. R. Verma und V. M. Bhuchar) 433
Differentialthermische Analysen (M. Földvári-Vogl u. Mitarb.; S. Gordon und C. Campbell). Mit 1 Textabbildung 434
Mikrogasanalyse für Serienuntersuchungen (W. Löffler und E. Nausch). Mit 1 Textabbildung 434
Kontinuierliche Bestimmung von Wasserstoff oder wasserstoffhaltigem Material in Gasen (L. P. Pepkowitz) 435

II. Analyse anorganischer Stoffe

Kupfer (A. Okáč und J. Horák; H. Pechmann und J. B. Cohen; R. P. Singh und V. Shankar; M. Bobtelsky und E. Jungreis; M. Bobtelsky und E. Jungreis; R. Belcher, D. Gibbons und T. S. West; R. Belcher, D. Gibbons und T. S. West) 118
Komplexometrische Titration von Kupfer, Zink, Calcium und Magnesium (W. J. Blaedel und H. T. Knight; W. J. Blaedel und H. V. Malmstadt) . . 119
Seltene Erden (E. Iwase; V. A. Fassel, B. Quinney, L. C. Krotz und C. F. Lentz; V. A. Fassel, H. D. Cook, L. C. Krotz und P. W. Kehres; V. A. Fassel und H. A. Wilhelm; H. J. Hettel und V. A. Fassel; W. Fischer, G. Braune, W. Dietz, O. Jübermann, G. Krause, K.-E. Niemann und G. Siekemeier; D. C. Stewart). Mit 2 Textabbildungen 120
Wasserstoffperoxyd (G. Janíček und J. Pokorný; J. Bitskei) 288
Alkalimetalle (A. K. Solomon und D. C. Caton; H. Flaschka; H. T. Gordon und C. A. Hewel; I. M. Korenman, P. A. Ganičev und V. V. Gorškov) . . 288

Seite

Platinmetalle (R. H. Atkinson, R. N. Rhoda und R. G. Lomell; R. H. Atkinson; A. D. Westland und F. E. Beamish; W. J. Rogers; F. E. Beamish und D. S. Russell; I. Hoffman u. Mitarb.; G. H. Ayres und F. Young; W. J. Allan und F. E. Beamish; A. D. Westland und F. E. Beamish; N. F. Kember und R. A. Wells; W. B. Pollard) 290
Gravimetrische Bestimmung von Silber (M. Malínek; V. Šedivec) 370
Beryllium (V. I. Kuznecov; V. I. Kuznecov; B. Suseela; M. Sunderasan und M. S. Das; T. Akiyama; R. G. de Carvalho und M. Lederer) 370
Magnesium, Erdalkalien (F. Yanagisawa; F. Yanagisawa; Sh. Yokosuka, M. Tanaka und H. Morikawa; W. Nielsch; R. Přibil; A. J. Llacer; E. Pungor und A. Hegedüs; A. Hegedüs, T. Millner und E. Pungor; H. Teicher) . . . 372
Trennung von RaD, RaE und RaF durch Ionenaustausch (T. Ishimori) . . . 376
Abtrennung von Spuren Bor durch Extraktion (J. Coursier, J. Huré und R. Platzer; T. Philipson) 376
Gallium (S. Zeltzer; G. E. Challenger; J. Szonntagh; H. Onishi und E. B. Sandell; H. Onishi) 376
Komplexometrische Titration von Indium (K. L. Cheng; K. L. Cheng und R. H. Bray; D. Jentzsch, I. Frotscher, G. Schwerdtfeger und G. Sarfert) . . 377
Thallium (V. Simon; K. P. Stoljarov) 378
Photometrische Bestimmung von Scandium mit Alizarinrot S (A. S. Eberle und M. W. Lerner) 379
Seltene Erden (G. Brunisholz; L. Holleck und L. Hartinger; N. Hofman-Bang und I. Wulff) 380
Germanium (Y. Oka und Sh. Matsuo; Y. Oka und T. Kanno; H. J. Cluley; A. K. Das Gupta und C. K. Nair; P. Valenta und P. Zuman; Gh. Sauvenier und G. Duyckaerts) 381
Coulometrische Bestimmung von Titan sowie von Titan und Eisen nebeneinander (R. V. Dilts und N. H. Furman; N. H. Furman, W. D. Cooke und C. N. Reilley; R. V. Dilts und N. H. Furman) 382
Differentialspektrophotometrische Zirkoniumbestimmung mit Alizarinrot S (G. W. C. Milner und P. J. Phennah; D. L. Manning und J. C. White) . . . 383
Thorium (G. S. Deshmukh und J. Xavier; K. Pan und T. M. Hseu; A. D. R. Harrison, A. J. Lindsey und R. Phillips) 384
Reagentien auf Zinn und Antimon (V. A. Nazarenko und N. V. Lebedeva) . . . 435
Colorimetrisches Submikroverfahren zur Ammoniakbestimmung (P. G. Scheurer und F. Smith) 436
Bestimmung von Natriumhyponitrit, Natriumnitrit und Natriumnitrat nebeneinander (T. M. Oza und N. L. Dipali; T. M. Oza und Walawalker; T. M. Oza, N. L. Dipali und Walawalker; T. M. Oza, V. T. Oza und N. L. Dipali) 437
Bestimmung von Stickstoffdioxyd in Gegenwart anderer Oxyde des Stickstoffs durch Ultraviolett-Absorptionsmessung (M. S. Norris, S. A. Fleck und D. H. Lichtenfels; F. H. Verhoek und F. Daniels) 437
Spektralphotometrische Bestimmung des Phosphors als Molybdatovanadatophosphorsäure (K. P. Quinlan und M. A. DeSesa) 437
Phosphate (A. Simon und E. Steger; D. E. C. Corbridge und E. J. Lowe; M. A. Ford und C. R. Wilkinson; U. Schiedt; M. Stimson) 438
Bestimmung von Arsen als Pentasulfid (K. I. Kalpčiev) 439
Trennung von Arsen(V) und Phosphor(V) von Arsen(III) und Germanium(IV) (Y. Yoshino) 439
Niob, Tantal (R. J. Mundy; H. Freund und A. E. Levitt; M. J. Cabell und I. Milner) 440
Chrom (J. S. Beveridge, G. F. Reynolds und H. I. Shalgosky; G. F. Reynolds, H. I. Shalgosky und T. J. Webber; G. F. Reynolds und H. I. Shalgosky; Y. Inouye, A. Kawamura, K. Wada und H. Okamura) 441
Fluor (W. B. Estill und L. C. Mosier; H. H. Willard und O. B. Winter; R. Belcher, E. F. Caldas und S. J. Clark; T. R. F. W. Fenell; G. Banerjee; G. Banerjee; H. H. Willard und O. B. Winter) 442

Seite

Mangan (W. A. Dippel und C. E. Bricker; K. L. Cheng) 443
Photometrische Bestimmung des Rheniums und seine Abtrennung von Molybdän (R. J. Meyer und Ch. L. Rulfs) 444
Eisen (E. Scarano und P. Ippoliti; A. K. Mukherjee; A. K. Mukherjee; M. N. Sastri und L. S. Sarma; M. N. Sastri und Ch. Kalidas; G. Gopala Rao und V. Madhusudana Rao; G. Gopala Rao und G. Aravamudan; Sh. Yokosuka, M. Tanaka und H. Morikawa) 445
Kobalt (Sh. Ikeda; E. S. Tomula; H. M. Putsché und W. F. Malooly; R. E. Kitson; M. Lederer; J. Doležal; H. Gotô und J. Kobayashi; L. C. W. Baker und T. P. McCutcheon; J. J. Lingane und J. A. Page; J. J. Lingane und S. L. Jones; M. Pontet; W. Nielsch) 448
Abtrennung von Spurenmengen von Plutonium (J. Rydberg; J. Rydberg und L. G. Sillén) 451

III. Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs und seiner Radioaktivität (F. M. Sinex, J. Plazin, D. Clareus, W. Bernstein, D. D. van Slyke und R. Chase; D. D. van Slyke, R. Steele und J. Plazin; W. Bernstein und R. Ballentine; S. Katcoff; D. D. van Slyke und J. Folch; P. S. Farrington, C. Niemann und E. H. Swift) 292
Mikronachweis von Kohlenstoff in organischen und anorganischen Verbindungen (M. Jureček und J. Jeník) 293
Handhabung von radioaktivem Bariumcarbonat (R. B. Duff und A. H. Knight; E. A. Evans und J. L. Huston). Mit 1 Textabbildung 293
Kohlenstoff- und Wasserstoff-Mikrobestimmung in organischen Substanzen, die Phosphor enthalten (A. Friedrich; R. Belcher, J. E. Fildes und A. J. Nutten) 294

2. Qualitative und quantitative Analyse

Organische Tüpfelanalyse (F. Feigl) 294
Vanadin-8-oxychinolat als Reagens (A. J. Blair und D. A. Pantony). 295
Neuzeitliche Verbrennungsöfen für die organische Elementaranalyse (W. Zimmermann). 296
Spektrophotometrische Bestimmung von aliphatischen Aminen (L. Ekladius und H. K. King; R. Markham; V. Klingmüller) 296
Alkylimidbestimmung (F. Franzen u. Mitarb.; F. Franzen, K. Eysell und H. Schall; F. Franzen und H. Pauli; S. Edlbacher; A. Friedrich; A. A. Sirotenko). Mit 2 Textabbildungen 296
Spektrophotometrische Bestimmung von Äthylenimin und primären Aminen (D. H. Rosenblatt, P. Hlinka und J. Epstein) 298
Papierchromatographische Trennung von n-Alkylsulfaten, n-Alkylpyridinium- und n-Alkyl-trimethylammonium-halogeniden (H. Holness und W. R. Stone) 299

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Bestimmung der Jodzahl (H. Stähli) 123
Untersuchung der Vergilbung von Stärkesirupen (E. Lindemann) 124
Bedeutung der Reversion der Saccharide für die Analytik der Kohlenhydrate (K. Müller und K. Täufel) 124
Mikrobiologischer Test zum Nachweis von Konservierungsmitteln in Milch und Milcherzeugnissen (D. A. A. Mossel, J. G. Mandersloot und A. S. S. Gentis; D. A. A. Mossel und J. G. Mandersloot) 124
Bestimmung des Fettgehaltes in Rahm (M. E. Schulz und W. Kley) 125
Nachweis und quantitative Bestimmung von Farbstoffen in Butter und Margarine (H. M. Espoy und H. M. Barnett) 125
Nachweis von Fremdfett in Schweineschmalz (H. P. Kaufmann und J. G. Thieme) 126

Seite

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Bestimmung von Kupfer, Cadmium und Zink im Blei und in Blei-Zinnlegierungen (G. Delassus) 36
Bestimmung von 0,01—0,11% Wismut in Blei- und Antimon-Bleilegierungen (S. J. Fiander) 37
Analyse von binären Molybdänlegierungen (G. H. Bush und D. G. Higgs) . . 37
Spektrophotometrische Nickelbestimmung in Wolframpulver (K. L. Rohrer) 38
Eisen, Stahl (W. T. Elwell; J. Hoste, J. Eeckhout und J. Gillis; H. Kitagawa und N. Shibata; H. G. Short; L. Lenard und Ch. Dussart; G. A. Rudolph und L. C. Flickinger; S. Weinberg, K. L. Proctor und O. Milner; W. Werz und A. Neuberger; H. Iveković und V. Polak; W. F. Pickering; H. C. Baghurst und V. J. Norman; J. Bünger; G. Thanheiser und P. Dickens; R. Lang und F. Kurtz; A. Lacourt und Gh. Sommereyns; I. Tsubaki und Sh. Hara; L. P. Pepkowitz und J. L. Marley; H. E. Affsprung, N. A. Barnes und H. A. Potratz) 38
Polarographische Bestimmung von Spuren von Cu, Ni, Co, Zn und Cd in Gesteinen (L. E. Smythe und B. M. Gatehouse) 45
Röntgenspektroskopische Bariumsulfatbestimmung im Baryt (L. B. Gulbransen) 45
Schnelle Bestimmung von Quarz, Kalimineralien, Plagioklas in Gesteinspulver, Sand, Staub usw. (E. R. Graham). 45
Bestimmung von Niobspuren in Gesteinen (F. N. Ward und A. P. Marranzino) 46
Verbrennungsmethode zur Bestimmung des Gesamtschwefels in Sedimentgesteinen (M. E. Coller und R. K. Leininger). Mit 1 Textabbildung 47
Bestimmung kleiner und großer Mengen Fluor in Gesteinen (H. H. Willard und O. B. Winter; F. S. Grimaldi, B. Ingram und F. Cuttitta). 48
Bestimmung von Eisen in titanhaltigen Silicaten (P. Pfeffer; E. Wohlmann; K. Utescher) 48
Komplexometrische Analyse von Zink-Bleierzen unter Verwendung von Thioacetamid und Ionenaustauscher (A. M. Amin und M. Y. Farah; Ch. C. Miller und J. A. Hunter) 49
Spektralanalyse von Zinkblende (F. Hegemann und H. Kostyra; M. F. Hasler; N. W. H. Addink) 50
Germaniumbestimmung in Erzen (E. H. Strickland; C. K. N. Nair und J. Gupta) 51
Bestimmung von Selen in Pyrit und anderen sulfidischen Erzen, sowie im Boden (J. Doležal und J. Čadek; J. S. McNulty, E. J. Center und R. M. McIntosh) 52
Halbquantitative und quantitative spektrochemische Bestimmung von Spurenelementen in Wolfram(VI)-oxyd (N. Lounamaa; C. H. R. Gentry und L. G. Sherrington) 52
Kohlenstoffbestimmung in Wolframcarbid (E. L. Simons, J. E. Fagel jr. und E. W. Balis) 55
Bestimmung von Uran in verhältnismäßig uranreichem Material (R. J. Guest und J. B. Zimmerman; F. S. Grimaldi und H. Levine; C. F. Hiskey und Mitarb.; G. W. C. Milner und P. J. Phennah; W. L. Muehlberg; W. T. L. Neal) 55
Bestimmung von Titanspuren in Uranylnitrat (R. Fernández-Cellini und T. Batuecas-Rodríguez). 56
Photometrische Kupferbestimmung in Konvertermasse oder Schlacke (S. Ikeda) 57
Flammenphotometrische Strontiumbestimmung in Portlandzement (J. J. Diamond) 57
Analyse von Böden und Pflanzenmaterial (M. Pinta; A. Strasheim und L. Camerer; J. Jaquet und Y. le Nir; E. C. Hunt, A. A. North und R. A. Wells; H. Westerhoff; F. Nydahl; Stapp und Watter; S. Andrus;

Seite

K. Kropik; D. Polley und V. L. Miller; V. L. Miller und D. Polley; E. Welte; U. Springer und J. Klee; R. Balks und I. Reekers; E. R. Lemon und A. E. Erickson; A. Steinbergs; A. Steinbergs) 57
Qualitative Reaktionen auf einige Chloraminkomponenten (E. J. Quinn und J. V. Karabinos) 64
Bestimmung von Kohlenstoff in Nichteisenmetallen (J. Fischer und W. Schmidt; W. Oelsen, G. Graue und H. Haase; J. Fischer und W. Schmidt) 126
Analyse von Rohtitan (H. Gotô und Sh. Takeyama) 128
Pflanzen (R. Lüders und R. Hüser; L. F. Remmert, T. D. Parks u. Mitarb.; S. Deutsch; O. D. Smith und T. D. Parks). Mit 1 Textabbildung 129
Mikroreflektionsanalyse der Kohle (J. T. McCartney und L. J. E. Hofer; B. C. Parks und H. J. O'Donnell) 131
Spektrographische Bestimmung von Germanium in Steinkohlen (G. Szádeczky-Kardoss und I. Benkő) 131
Analyse von Kohlenaschen (F. Ellington und L. Stanley; K. A. Kraus und G. E. Moore) 132
Bestimmung des Kupfergehaltes in Kohle aus Gasmaskenfiltern (G. F. Smith; G. F. Smith) 132
Bestimmung von Schwefelwasserstoff im Stadtgas (J. S. Hart) 133
Die Bestimmung von Wasser in rohen Teerölen nach der Karl-Fischer-Methode (T. Ozaki) 133
Erdöl (C. J. Thompson, H. J. Coleman, H. T. Rall und H. M. Smith; E. Kerényi; L. H. Bryant; J. E. C. Stringer; R. E. Kreider und J. G. Foulds; J. E. Barney II; J. E. Barney II und G. P. Haight jr.; R. J. Clerc, A. Hood und M. J. O'Neal jr.). Mit 1 Textabbildung 133
Polarographische Bestimmung von Tetraäthylblei in Benzin (W. Hubis und R. O. Clark; K. A. Hansen. T. D. Parks und L. Lykken) 136
Anwendung der Molekulardestillation auf die Untersuchung der Bitumina (A. I. Baklagin und N. N. Poljakova) 137
Bestimmung der unlöslichen Teile in bewitterten bituminösen Straßendecken (H. H. Hahn und A. M. U. Larink; E. H. Green) 137
Identifizierung von Vulkanisationsbeschleunigern in Gummiprodukten (K. E. Kress und F. G. S. Mees) 137
Colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen gebundenen Formaldehyds in Celluloseacetat-Formaldehyd-Kondensationsprodukten (D. E. Kramm und Ch. L. Kolb; J. H. Yoe und L. C. Reid; H. Nitschmann und H. Hadorn) 138
Bestimmung kleiner Gehalte von Benzoylperoxyd in Polymethylmethacrylat (Y. Takayama; T. Takeuchi, N. Yokouchi und Y. Takayama) 139
Bestimmung von Chlorwasserstoff, der bei der Hitzezersetzung von Polyvinylchlorid frei wird (H. Kiyota und T. Yamamoto) 139
Bestimmung des Emulgatorgehaltes von Polyvinylchloridpulvern (K. Schwertassek; F. Oehme und H. Ladisch) 139
Butoxylbestimmung in Phenolharzen (Z. Ditrych, H. Rejhová und V. Ulbrich; F. Vieböck und A. Schwappach) 140
Nachweis von Formaldehyd in Formaldehydharzen (F. Feigl und L. Hainberger; E. Eegriwe; F. Feigl und L. Hainberger) 140
Untersuchung der Zusammensetzung und des Molekulargewichtes einiger fluorierter Polyphenyle (P. Bradt und F. L. Mohler; M. Hellmann, A. J. Bilbo und W. J. Pummer; A. O. Nier) 141
Bestimmung der Diketopiperazine in den Polykondensationsprodukten von α-Aminosäureestern (K. T. Porošin, T. D. Kozarenko und Ju. I. Churgin) 141
Bestimmung von Styrol, Phthalsäure- und Fumarsäureester in Polyesterharzen (R. C. Hirt, R. G. Schmitt und R. W. Stafford) 142
Bestimmung von gebundenen Methyl-isopropenyl-keton in Polymeren (J. J. Pepe, I. Kniel und M. Czuha jr.) 142
Prüfung der Einheitlichkeit von Blockpolymeren (H. W. Melville und B. D. Stead) 143

Seite

Chromatographische Bestimmung der Carboxylgruppen in Filtrierpapier (A. J. Ultee jr. und J. Hartel) 143
Bestimmung der Ligninsulfonsäuren in Sulfitlaugen (K. Kürschner) 143
Bestimmung von Acetovanillon in oxydierten, alkaliaufgeschlossenen Sulfitablaugen (E. T. Reaville und G. W. Shreve) 144
Analyse von Natriumalkylarylsulfonat-Waschmitteln (F. T. Weiss, A. E. O'Donnell, R. J. Shreve und E. D. Peters) 144
Anwendungsmöglichkeiten der p-Toluidin-Methode zur Analytik synthetischer Waschmittel (H. Stüpel und A. v. Segesser; H. Stüpel und A. v. Segesser) 144
Nachweis oberflächenaktiver Stoffe, die Polyoxyäthylen- oder Polyoxypropylengruppen enthalten (M. J. Rosen) 145
Trennung und Isolierung von Detergentien und detergierten Stoffen (T. Green, R. P. Harker und F. O. Howitt; G. S. Hartley und D. F. Runnicles) 145
Trennung von Mineralöl-Pflanzenölgemischen mit Adsorptionssäulen (R. P. Harker; R. P. Harker, J. M. Heaps und J. L. Horner; T. Green, R. P. Harker und F. O. Howitt) 146
Bestimmung von freien Gossypol in chemisch behandelten Baumwollsaatmehlen (W. A. Pons jr. und C. L. Hoffpauir) 146
Bestimmung von Cholesterin in Wollwachs (H. W. Knol; F. E. Luddy, A. Turner jr. und J. T. Scarlan) 147
Volumetrische Bestimmung von Nitrocellulose und Nitroguanidin (H. Stalcup und R. W. Williams) 147
Polarographische Bestimmung von Nitroglycerin in Pulver (G. C. Whitnack, M. M. Mayfield und E. St. Clair Gantz) 147
Bestimmung der Trockensubstanz in Zuckerrübenmelasse (S. D. Gardiner und F. J. Farmiloe; S. D. Gardiner und F. J. Farmiloe) 148
Vergärung kleiner Volumina Zuckerlösung vor der papierchromatographischen Trennung der unvergärbaren Restzucker (K. T. Williams und A. Bevenue) 148
Bestimmung des Gehaltes an Bienenwachs in Handelsgemischen (J. Leyte-Marrero) 148
Bestimmung des Ölgehaltes in Raps (S. Troëng; S. Troëng) 149
Bestimmung von flüchtigen Fettsäuren in Silage (K. E. Gloppe und H. Hvidsten; W. U. Behrens; E. Duclaux; E. Brouwer und H. J. Nijkamp; Y. Birk und A. Bondi) 149
Fehlerquellen bei der UR-spektroskopischen Bestimmung von Feuchtigkeit in flüssigen Fluorkohlenstoffverbindungen (F. J. Versagi) 150
Gleichzeitige polarographische Bestimmung von Maleinsäureanhydrid und α-Naphthochinon in rohem Phthalsäureanhydrid (M. Kurata und M. Kubota) 150
Literatur (Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker) 299
Atmosphärische Luft (Th. H. Allen und W. S. Root; G. W. Todd; R. E. Jahn; F. A. Patty) 300
Wasser, Abwasser (T. J. Chow und T. G. Thompson; M. Knetsch; G. Gad und H. Schlichting; L. S. Buchoff, N. M. Ingber und J. H. Brady; F. E. Armstrong, R. J. Heemstra und G. W. Kincheloe: G. A. Marsh; A. I. Brodskij, S. G. Demidenko, L. L. Strižak und V. R. Lečechleb; A. B. Wheatland und G. F. Lowden; M. Honma; E. Bohm; C. H. Bollenback und G. A. Cruickshank). Mit 2 Textabbildungen 301
Röntgenfluorescenz-Spektralanalyse in der Metallkunde (O. Werner) 306
Potentiometrische oder photometrische Schnellbestimmung von Mangan in Metallegierungen (H. Schröder; H. Schröder) 307
Zinkbestimmung in Messing (Ch. L. Rulfs und L. J. Kirby) 307
Bestimmung von Kupfer in Nichteisenlegierungen (J. A. Dean; H. Pohl; H. Pohl; R. Bauer und J. Eisen; W. Nielsch; W. Nielsch und G. Böltz) 308
Flammenphotometrische Bestimmung von Eisen in NE-Legierungen (J. A. Dean und J. H. Lady) 309

Seite

Photometrische Bestimmung von Spuren Bor in Silicium und Germanium (C. L. Luke; W. T. Dible, E. Truog und K. C. Berger; C. L. Luke und M. E. Campbell) 310
Analyse von Titan und Titanlegierungen (M. Codell, G. Norwitz und J. J. Mikula) 311
Emissionsspektrochemische Analyse von Vanadium und Eisen in Titantetrachlorid (H. V. Malmstadt und R. G. Scholz) 312
Bestimmung von Kohlenstoff in Tantal (A. F. Torrisi, J. L. Kernahan und R. E. Fryxel; W. M. Murray und L. W. Niedrach; E. L. Bennet, J. H. Harley und R. M. Fowler). Mit 1 Textabbildung 312
Eisen, Stahl (W. Koch und H. Malissa; W. Koch und S. Eckhard; W. Herr; A. M. Ghe und A. R. Fiorentini; H. Flaschka und R. Püschel; H. Flaschka und R. Püschel; H. Kinder; H. Flaschka, A. M. Amin und R. Zaki) . . 313
Bewertung und Nachweis optischer Aufheller (A. Schlachter) 316
Reinigungswirkung verschieden zusammengesetzter Polyäthylenoxydäther von Decyl-, Dodecyl-, Tetradecyl- und Octadecylalkohol (J. V. Karabinos, G. E. Bartels und G. E. Kapella; Th. H. Vaughn und H. R. Suter; A. T. Ballun, J. N. Schumacher, G. E. Kapella und J. V. Karabinos) . . 316
Verseifungsmethode für Harzsäureester (A. E. Johnson und R. V. Lawrence) 316
Spektrographische Bestimmung von Metallspuren in Petroleum (L. W. Gamble und W. H. Jones) 317
Flammenphotometrische Bestimmung von Bleitetraäthyl in Vergaserkraftstoffen (W. Meine) 317
Chromatographische Trennung organischer Schwefelverbindungen aus Mineralöldestillaten (V. Hesp und J. Barabás) 318
Bestimmung stickstoffhaltiger Verbindungen des Pyrrol-Indol-Carbazoltyps (A. Pozefsky und I. Kuki) 318
Fette (D. S. Bolley; F. C. Planck u. Mitarb.; J. Glavind und S. Hartmann; S. Hartmann und J. Glavind; G. L. Hills und C. C. Thiel; K. Meier, R. Milewsky und H. Wentzel) 319
Aschebestimmung in Papier (D. F. Petersen) 320

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Isolierung von Arzneimitteln aus Suppositorien und Salben (N. Kreutzkamp; B. Reichert) 65
Bestimmungsmethode von Äthyleniminderivaten (E. Allen und W. Seaman) 65
Potentiometrische, nichtwäßrige Titration von Barbituraten in pharmazeutischen Zubereitungen (Ch. J. Swartz und N. E. Foss) 66
Bestimmung des Gehaltes von m-Aminophenol in p-Aminosalicylsaurem Natrium des „Codex français" (M. Sanz; J. Morise; M. Pesez) 66
Colorimetrische Bestimmung von Hexylresorcin in pharmazeutischen Präparaten (J. Bosly) 67
Trennung von Phenobarbital und Aspirin (Th. E. Byers; D. Barnes) . . . 67
Bestimmung der Ferulasäure (T. Masuda, M. Asai und Y. Sawa) 67
Bestimmung des Santoningehaltes (M. Yamagishi, I. Nakamura und K. Nakajima) 67
Nachweis von Insulin durch Ninhydrin (B. Stempel; B. Stempel) 68
Jodometrische Bestimmung von Ascaridol in Chenopodiumöl (A. H. Beckett und G. O. Jolliffe; A. H. Beckett und G. O. Jolliffe) 68
Alkaloide (E. G. C. Clarke und M. Williams; G. Thomas und P. Roland; V. D. Bezuglyj; B. Salvesen, L. Domange und J. Guy; T. Kashima, H. Asahina und Y. Shiuchi; C. H. van Etten; I. Gyenes, Gy. Szendei, B. Stefkó und M. Németh; M. Maturová, O. Tělupílová-Krestynová und F. Šantavý; F. R. Preuss; F. R. Preuss) 68
Elektrophoretische Analyse von Drogen (Y. Kinoshita und Sh. Moriyama; Y. Kinoshita und Sh. Moriyama) 201
Verfahren zur Bestimmung des ätherischen Öles in Drogen (I. Bauermeister und U. Hagenström; U. Hagenström) 201

Seite

Verfahren zur Wertbestimmung der schleimhaltigen Grundstoffe aus Pflanzen (R. Hegnauer; Greenberg; R. H. Blythe und Mitarb.; Aellig) . . 201
Bestimmung von Natrium-carboxymethylcellulose (C. R. Szalkowski und W. J. Mader) 202
Untersuchung handelsüblicher Rhabarberextrakte (H. Auterhoff; E. W. Neuhoff und H. Auterhoff) 202
Bestimmung von Ascorbigen (V. Šanda und Ž. Procházka) 203
Photometrische Bestimmung von pharmazeutisch angewendeten Phenolen und aromatischen Aminen (A. Berka und J. Zýka; A. Jindra, R. Kalvoda und J. Zýka; R. Kalvoda und J. Zýka; A. Berka und J. Zýka) 203
Pharmazeutische Analyse durch Polarographie (K. Matsumoto; K. Matsumoto; K. Matsumoto; K. Matsumoto) 204
Polarometrische Titrationen von N-haltigen organischen Basen mit Hilfe von Heteropolysäuren und Nitroverbindungen (J. Zýka; M. Součková und J. Zýka; J. Zýka) 205
Colorimetrische Bestimmung von m-Aminophenol in p-Aminosalicylsäure (J. Franc; A. Watanabe und M. Kamada; J. Faschalek) 205
Indirekte komplexometrische Bestimmungsmethoden für Amidopyrin, Dimethylaminoantipyrin (Pyramidon), Isonicotinsäurehydrazid und Hexamethylentetramin (B. Buděšínský; B. Buděšínský; B. Buděšínský) . . . 206
Papierchromatographie von lokalanaesthesierenden Stoffen (J. Reichelt; J. Reichelt) 207
Nachweis und quantitative Bestimmung des Lokalanaestheticums Hostacain (A. Häussler und L. Ther; A. Häussler und L. Ther) 207
Bestimmung von Sanorin, (2-Naphthyl-1-methyl-imidazolin) (B. Novotný) . 207
Bestimmung von Allylsenföl (Allylisothiocyanat) (A. Berka und J. Zýka) . 208
Reinheitsprüfung des Äthylesters der N-Methyl-4-phenyl-piperidin-4-carbonsäure (K. Fučík und H. Uhlířová) 208
Bestimmung und Extraktion von Barbitursäurederivaten (T. Kawahara) . . 209
Papierelektrophoretische Trennung der Sulfonamide (A. Okáč und V. Jokl; G. Wagner) 209
Rutinbestimmung (G. Dušinský) 209
Digitalisglucoside (R. Dequeker und M. Loobuyck; Y. Sasakawa) 210
Alkaloide (H. Thies, C. H. Sorgenfrey und F. W. Reuther; K. Wallenfels und W. Christian; L. Leiserson und T. B. Walker; A. S. Sadykov, O. S. Otroščenko und A. E. Ešbaev; H. Sakurai und Sh. Chiba; V. Parrák; L. A. Achor und E. M. K. Geiling; O.-E. Schulz und D. Strauss; E. Pedley; R. Munier und M. Macheboeuf; A. S. Curry und H. Powell; E. Adamová und J. Zýka; V. Delong, J. Havrliková und F. Šantavy; T. Reichstein und C. W. Shoppee; J. von Euw, A. Lardon und T. Reichstein; F. Šantavý; F. Šantavý, Z. Hoscalková, R. Podivinský und H. Potěšilová; W. Poethke und H. Trabert; W. Poethke und H. Prabert; R. Goutarel, M. M. Janot, R. Mirza und V. Prelog; A. Blumenthal, C. H. Eugster und P. Karrer; J. Kaloušek, M. Kutáček und J. Bílek; W. H. McMullen, H. J. Pazdera, S. R. Missan, L. L. Ciaccio und T. C. Grenfell; R. E. Booth; F. Durick und Mitarb.) 211
Studie der Zersetzung des Cinchocains (J. Vacek) 217
Bestimmung von Insulin (M. Voldan; Th. Wieland und E. Fischer; M. Voldan; H. Wiele und N. Gerlich; Z. Pádr, J. Urbánková und S. Jehlička) . . 217
Nachweis des Kathepsins in Pepsin und Pepsinwein (K.-H. Meinecke) . . . 218
Bestimmung von Antihistaminpräparaten (Derivaten von Dimethylaminoäthan) (T. Kashima; C. W. Pifer und E. G. Wollish) 219

4. Analyse von biologischem Material

Aminosäuren (S. Moore und W. H. Stein; S. Moore und W. H. Stein; S. Moore und W. H. Stein; W. H. Stein und S. Moore; H. H. Tallan, S. Moore und W. H. Stein; C. H. W. Hirs, W. H. Stein und S. Moore; P. N. Campbell, S. Jacobs, T. S. Work und T. R. E. Kressman; S. Moore

Seite

und W. H. Stein; K. W. Pepper; T. H. J. Huisman und P. C. van der Schaaf; S. Moore und W. H. Stein; W. Gerok; D. D. van Slyke, D. M. McFadyen und P. Hamilton; S. Moore und W. H. Stein; E. Kofrányi; R. A. Boissonnas; R. A. Boissonnas; F. A. Isherwood und D. H. Cruickshank; A. Zamir und N. Lichtenstein; F. Lipman und L. C. Tuttle; W. H. Stein und S. Moore; S. Moore und W. H. Stein; P. B. Halmilton und D. D. van Slyke) 73

Chemische Zusammensetzung von Ribonuclease (C. H. W. Hirs, W. H. Stein und S. Moore; M. Kunitz; M. R. McDonald; K. Laki, D. R. Kominz, P. Symonds, L. Lorand und W. H. Seegers; S. Moore und W. H. Stein; E. Schram, S. Moore und E. J. Bigwood) 80

Photometrische Natriumbestimmung im Blutserum (R. F. Muraca und J. P. Bonsack) 150

Bestimmung des Kaliums in Mikrotomschnitten (D. Glick, R. H. Swigart, S. N. Nayyar und H. R. Stecklein) 151

Spektralphotometrische Bestimmung von Kupfer in Serum (R. E. Peterson und M. E. Bollier; G. Nilsson) 151

Bestimmung von Calcium im Serum (R. W. R. Baker) 152

Bestimmung von Calcium, Magnesium, Zink und Eisen in tierischem Gewebe (R. Hamm) 152

Polarographische Bestimmung von Quecksilber in Urin (H. Kadowaki, Okamoto und M. Nakajima) 153

Spektrophotometrische Bestimmung von Cyanid, Thiocyanat und α-Oxynitril in Plasma oder Serum (R. B. Bruce, J. W. Howard und R. F. Hanzal; W. N. Aldridge). Mit 1 Textabbildung 153

Colorimetrische Siliciumbestimmung in biologischem Material (E. J. King, B. D. Stacy, P. F. Holt, D. M. Yates und D. Pickles) 154

Bestimmung von Blei in Urin (W. M. McCord und J. W. Zemp; Ph. W. West und J. K. Carlton; K. Bambach) 155

Bestimmung von Arsenspuren in Zähnen (H. Götte und J. A. Hattemer; J. Irvine jr.; A. A. Smales und B. D. Pate) 156

Colorimetrische Bestimmung von Wismut im Harn (E. Flotow) 156

Mikrobestimmung von Chrom in kleinen Mengen biologischen Materials (Ch. H. Grogan, H. J. Cahnmann und E. Lethco; H. J. Cahnmann und R. Bisen) 157

Chloridbestimmung im Blutserum, Liquor cerebrospinalis und im Urin (H. Rosenmund) 157

Bestimmung von proteingebundenem Jod (M. Samson, H. Brown und S. Eichen) 157

Photometrische Eisenbestimmung im Blut (R. C. Dickenman, B. Crafts und B. Zak) 158

Bestimmung von Äthylalkohol im Blut (S. Kaye und H. B. Haag). Mit 1 Textabbildung 158

Nachweis von Aceton in Ausatemluft (R. Dybkær und O. Sylvest) 159

Bestimmung der verschiedenen Fettsäuren im Blut (N. A. Pikaar; J. Boldingh) 160

Papierchromatographische Bestimmung nichtflüchtiger organischer Säuren in Urin (R. Nordmann, O. Gauchery, J.-P. du Ruisseau, Y. Thomas und J. Nordmann; R. Nordmann, O. Gauchery, J.-P. du Ruisseau, Y. Thomas und J. Nordmann) 160

Literatur (H. Appelt; Th. Bersin) 219

Papierchromatographische Trennung flüchtiger Fettsäuren von C_1 bis C_6 in biologischem Material (J. Guillaume und R. Osteux) 220

Bestimmung des Glykogengehaltes von Frischleber (L. Gyermek und G. Fekete) 220

Bestimmung von Salicylsäure im Blutserum (G. Barbezat; Benger; F. Mlczoch und E. Treml) 221

Messung von Salicylsäure und Salicylursäure im Blutplasma und im Urin (E. B. Truitt jr., A. M. Morgan und J. M. Little) 221

Seite

Ionophoretische Trennung von 4-Oxycumarin, 3-Äthyl-4-oxycumarin, 3-Phenyl-4-oxycumarin, „Dicumarin", Di(4-oxy-3-cumarinyl)-essigsäure und ihren Estern (I. M. Hais) 221
Bestimmung reduzierter Dehydro- und Gesamt-Ascorbinsäure in biologischem Material (R. R. Schaffert und G. R. Kingsley) 222
Spektralphotometrie des Hämatoporphyrinchlorhydrates (M. Legrand) . . 222
Bestimmung der Abbauprodukte des Pyramidons: Rubazonsäure, 4-Aminoantipyrin und 4-Acetylamino-antipyrin im Harn (W. Hennig und H. Weiler; E. J. Emerson; M. B. Ettinger, C. C. Ruchhoft und R. J. Lishka) 223
Gravimetrische Bestimmung der Gesamtlipoide von Blutserum (W. M. Sperry und F. C. Brand) 223
Elektrophorese von Proteinen (C. Dumazert, C. Ghiglione und M. Bozzi-Tichadou; K. E. Schulte und F. Müller; W. Grassmann, K. Hannig und M. Knedel; K. E. Schulte und F. Müller; K. E. Schulte und F. Müller; E. J. van Kampen und H. A. Zondag; E. M. Crook, H. Harris, F. Hassan und F. L. Warren; H. Svensson; D. M. Schulz und M. A. Holdcraft; C. A. J. von Frijtag Drabbe und J. G. Reinhold; G. Meyniel und S. de Mende; E. Wiedemann; E. Wiedemann; A. Nys). Mit 1 Textabbildung . 224
Schnellbestimmung der Serumlipoide (W. Weigel) 227
Trennung von Proteinen an einem Anionenaustauscher (H. G. Boman) . . . 228
Nachweis und halbquantitative Bestimmung von Thyroxin und Trijodthyronin im Plasma (N. F. Maclagan, C. H. Bowden und J. H. Wilkinson; C. H. Bowden, N. F. Maclagan und J. H. Wilkinson) 228
Bestimmung der Gamma-Globulinfraktion im Serum (M. J. Schulte; M. Keler-Bačoka und D. Mikac-Dević) 229
Farbreaktion von Adenin und seinen Derivaten (Adenosin, Adenylsäure) (H. Boser) 229
Austauschchromatographische Trennung der Mono-, Di- und Triphosphate von Adenosin, Guanosin, Inosin und Uridin (R. Bergkvist und A. Deutsch) 229
Röntgenpulverdiagramme (Debye-Scherrer-Diagramme) von 27 kristallisierten Steroiden (J. Parsons und W. T. Beher) 230
Nachweis von Steroiden in der Papierchromatographie (A. Bodánszky und J. Kollonitsch) 230
Elektrophorese kristalliner Steroide und Steroid-Abbauprodukte (W. Schroeder und K. D. Voigt; C. von Holt, K. D. Voigt und K. Gaede) . 230
Einfluß von Chloriden auf die Oxydation von Nebennierenrinden-Steroiden durch Natriumbismutat (D. C. Smith und S. L. Tompsett) 231
Analyse von Steroiden (L. R. Axelrod) 231
Colorimetrische Bestimmung der 17-Ketosteroide im Urin (M. Pérez Zubizarreta Sánchez) 234
Chromatographische Trennung von Oestriol, Oestron und Oestradiolen (H. Rosenkrantz; O. Siblíková-Zbudovská und I. M. Hais; O. Zbudovská und I. M. Hais) 234
Bestimmung des Wirkungswertes von Trypsin und Chymotrypsin auf spektrophotometrischem Wege (G. W. Schwert und Y. Takenaka) 234
Bestimmung von Triosephosphaten und der Aldolaseaktivität (J. A. Sibley und A. L. Lehninger; W. S. Beck) 235
Colorimetrische Bestimmung von Blut-Arginase (M. M. Friedman und E. Becker) 235
Fluorimetrische Bestimmung von β-Glucosidase (D. Robinson und R. T. Williams; J. A. R. Mead, J. N. Smith und R. T. Williams) 236
Colorimetrische Bestimmung von Dihydrostreptomycin (K. Kakemi und T. Arita) 236
Bestimmung von Benzylpenicillin in Gäransätzen (G. C. Ashton und M. C. Foster) 236
UV-spektrophotometrische Bestimmung von Erythromycin (J. B. Tepe und C. V. St. John) 237
Mikrobiologische Bestimmung von Neomycin (J. Dony und J. Conter; Kersey) 237

Seite

Colorimetrische Bestimmung von Oxytetracyclin (K. Kakemi, T. Uno und M. Samejima) . . . 238
Bestimmung der Pantothensäure (B. T. Guthneck) . . . 238
Chromatographische Zerlegung und Untersuchung der Nucleotide (R. B. Hurlbert, H. Schmitz, A. F. Brumm und V. B. Potter) . . . 238
Anwendungsbeispiele der Verteilungschromatographie in der Biochemie (P. Boulanger) . . . 385
Literaturübersicht über das gesamte Gebiet der Verteilungschromatographie von Steroiden (E. Heftmann) . . . 385
Anwendung optischer Mikromethoden bei cytologisch-chemischen Untersuchungen (R. Barer) . . . 385
Elektrodenlose Leitfähigkeitsmessung an Seren (F. Oehme, W. Gebler und G. Zimmermann) . . . 385
Bestimmung der gesamten Basen im Harn (J. C. Vanatta und R. M. Landers jr.; J. C. Vanatta und I. Cushing) . . . 386
Mikrobestimmung von Kalium in biologischem Material (P. R. Lewis) . . . 386
Bestimmung von Magnesium im Serum (M. Büchner und W. Schöne; P. J. Elving und E. R. Caley) . . . 386
Calciumbestimmung in biologischem Material (E. Y. Berger; H. E. Harrison und H. C. Harrison) . . . 387
Bestimmung des CO_2-Gehaltes von Blutserum (A. Kahn) . . . 388
Polarographische Bestimmung von Blei in Blut (L. Mazza, E. Scotti und B. M. Bruno) . . . 388
Maßanalytische oder colorimetrische Bestimmung des Gesamtstickstoffs in biologischem Material (E. Zymny; W. Authenrieth und H. Taege) . . . 388
Bestimmung von mikromolaren Mengen Hydroxylamin in biologischem Material (D. S. Frear und R. C. Burrell) . . . 389
Mikrobestimmung von Phosphor (D. N. Rhodes; R. J. L. Allen) . . . 390
Verbesserte Analysenmethoden für Sauerstoff und Kohlenoxyd im Fingerspitzenblut (S. Natelson und C. M. Menning) . . . 390
Mikrobestimmung des Schwefels in biologischem Material (J. Broekhuysen und J. Béchet; L. W. Winkler) . . . 390
Bestimmung des Schwefels in nichtflüchtigen organischen Stoffen (E. W. McChesney und W. F. Banks jr.) . . . 390
Differentialpotentiometrische Chloridbestimmung in Plasma (V. P. Dole und N. A. Thorn). Mit 1 Textabbildung . . . 391
Modifizierte enzymatische Mikromethode zur Äthanolbestimmung (N. G. Brink, R. Bonnichsen und H. Theorell) . . . 392
Unstimmigkeiten bei der Blutharnstoffbestimmung (E. Guerrero-Strachán Rosado) . . . 392
Bestimmung von Fettsäureestern in Blutserum und anderem biologischem Material (M. Jarrier und J. Polonovski) . . . 392
Papierchromatographie von Phosphorsäureestern in Gewebsextrakten (E. Gerlach, E. Weber und H. J. Döring) . . . 393
Bestimmung energiereicher Phosphatverbindungen im Gehirn (C. C. Kratzing und A. Narayanaswami; E. C. Slater; W. E. Stone; S. P. Colowick und H. M. Kalckar) . . . 393
Papierchromatographischer Nachweis von Barbituraten in Körperflüssigkeiten (R. Deininger; R. Fischer und C. Chalupa). Mit 1 Textabbildung 395
Bestimmung von Dibenamin und dibenaminartigen Verbindungen in Harn und Serum (K.-H. Boltze, D. Weyland und H. Hofmann; B. B. Brodie und S. Udenfriend) . . . 395
Papierchromatographischer Nachweis von Phenobarbital im Urin (A. S. Curry; E. J. Algeri und J. T. Walker; P. Valov) . . . 396
Bestimmung von p-Aminosalicylsäure und Isonicotinsäurehydrazid im Blut (E. N. Deeb und G. R. Vitagliano; E. N. Deeb) . . . 396
Papierchromatographische Trennung von Inositphosphaten (G. Anderson; S. Posternak und T. Posternak; C. S. Hanes und F. A. Isherwood) . . . 397

Seite

Photometrische Mikrobestimmung von Fettsäureestergruppen in Phospholipoiden (M. M. Rapport und N. Alonzo) 397
Biuretreaktion von Eiweißstoffen (J. Nyilasi; J. Nyilasi) 398
Biuretreaktion von Polypeptiden mit unterbrochener Kette (M. I. Plechan) 398
Aminosäure (R. E. Beauchene, A. D. Berneking, W. G. Schrenk, H. L. Mitchell und R. E. Silker; A. J. Woiwod; I. R. Hunter, D. F. Houston und E. B. Kester; P. Baudet und E. Cherbuliez; K. H. Meyer und P. Rathgeb) 398
Turbidimetrische Mikroeiweißbestimmung (W. Mejbaum-Katzenellenbogen) 452
Aminosäuren (P. Darmon und D. Faucquembergue; D. Gross; H. Michl; G. Biserte, R. Plaquet und P. Boulanger; K. Maekawa und M. Kushibe; W. Troll und J. Lindsley; F. P. Chinard) 453
Chromatographische Trennung von Sphingosin (J. B. Wittenberg) 455
Bestimmung von 5-Oxytryptamin (Serotonin) in biologischem Material (S. Udenfriend, H. Weissbach und C. T. Clark) 455
Bestimmung kleiner Mengen Protein in der Cerebrospinalflüssigkeit, in Urin und Serum (C. M. Plum, L. Hermansen und I. Petersen) 455
Charakterisierung der Serumlipoide im Pherogramm durch differenzierte Elution (Ch. Wunderly) 456
Papierchromatographische Trennung der Blutlipoide und -lipoproteine (H. P. Kaufmann und G. Schmidt; H. P. Kaufmann und J. Budwig) . . . 456
Melanine (R. A. Nicolaus; G. Leonhardi; G. Leonhardi; G. Leonhardi) . . 457
Papierelektrophoretische Untersuchungen des Eiweißbildes von Leichenseren (F. Schleyer; W. Grassmann und K. Hannig) 458
Methodik der fluorimetrischen Porphyrinbestimmung (K. Weber und F. Valić) 458
Bestimmung von Spuren Glycyrrhicinsäure in Urin (V. M. van Katwijk und L. G. Hius in't Veld) 459
Papierelektrophoretische Fraktionierung der neutralen Ketosteroide des Urins (K.-D. Voigt und I. Beckmann; G. Pincus; A. Girard und G. Sandulesco; E. G. Frame; H. Rosenkilde; K.-D. Voigt und I. Beckmann; W. Zimmermann; W. P. McKinley; K.-D. Voigt und I. Beckmann; A. Zaffaroni, R. B. Burton und E. H. Keutmann; W. P. McKinley, W. A. Maw, W. F. Oliver und R. H. Common) 459
Bestimmung der reduzierenden Corticoide in Nebennierenextrakten (Z. Pádr, M. Šmíd und O. Siblíková-Zbudovská) 460
Bestimmung von Hydrocortison (C. R. Szalkowski, M. G. O'Brien und W. J. Mader) 461
Trennung von Cholesterin und seinen Estern (Č. Michalec) 461
Ultrarotspektren von sechs adrenocorticalen Hormonen (A. L. Hayden) . . . 462
Chromatographische Trennung von Gallenfarbstoffen (P. G. Cole, G. H. Lathe und B. H. Billing; B. H. Billing) 462
Polarographische Bestimmung von Penicillin G (E. Krejčí) 462
Colorimetrische Bestimmung von Tetracyclin (K. Kakemi, T. Uno und T. Miyake) 462
Bestimmung von Ferritin (W. Keiderling und F. Wöhler) 462
Spektralphotometrie intracellularer Atmungsfermente (B. Chance) 463
Titrimetrische Bestimmung der Penicillase (R. G. Tucker) 464
Colorimetrische Bestimmung der Chymotrypsinaktivität (H. A. Ravin, Ph. Bernstein und A. M. Seligman) 464

5. Toxikologische Analyse

Übersicht über die Entwicklung analytischer Methoden in der Toxikologie (A. S. Curry) 239
Analysengang zur Identifizierung von Giften in verdächtigen Lebensmitteln (M. A. Guatelli) 239
Isolierung von Äthylpiperidylbarbitursäure aus biologischem Material (F. Dybing) 239
Charakterisierung von Tinten auf papierchromatographischem Wege (C. G. Macris und M. D. Riganezis; L. Rutter) 240

Namen- und Sachverzeichnis 465

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der L. Eötvös-Universität Budapest (Ungarn)

Beiträge zur titrimetrischen Borsäure-Bestimmung

II. Mitteilung

Von

E. Schulek, O. Szakács und Frau M. Szakács

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 12. Dezember 1955)

In einer vor etwa 3 Jahren erschienenen Arbeit von gleichem Titel[3] beschrieben wir die interessante Beobachtung, daß Borsäureester enthaltender alkalischer Methylalkohol sich nur dann ohne Borsäureverlust verdampfen läßt, wenn die Verhältnisse von Methylalkohol, Wasser, Lauge und Borsäure richtig gewählt werden.

Diesmal versuchten wir, die Borsäure von größeren Mengen Halogeniden (die Fluoride inbegriffen) und Nitraten[1], besonders der Alkali- und Erdalkalimetalle durch Destillation mit Methylalkohol als Methylborat zu isolieren. Um diese Versuche durchführen zu können, mußte die konz. Schwefelsäure unserer alten Methode[4] aus leicht verständlichen Gründen durch eine passende Flüssigkeit ersetzt werden. Als neues Medium wurde eine konz., etwa 60 $\frac{g}{g}$ %ige (= 100 $\frac{g}{v}$ %) Zinkchloridlösung erprobt[2]. Wir hofften durch diese Wahl der Salzausscheidung infolge Bildung von Zinkdoppelsalzen bzw. Zinkkomplexen vorbeugen zu können. Mit Hilfe einer solchen Methode hofften wir, die verschiedenen Salze der Staßfurter Kalisalzlager auf Borsäure untersuchen zu können, wenn es gleichzeitig gelang, die Borsäurebestimmung im Mikromaßstab durchzuführen. Das Mikroverfahren sollte dann auch allgemein zur Borsäurebestimmung in der Gesteinsanalyse (sowie der Mineralwasser-, Glas- und Emaille-Analyse usw.) dienen.

Trennungsversuche von Borsäure in Form von Methyloborat aus Zinkchlorid enthaltender Lösung

Die Trennungsversuche wurden in dem in der Abbildung 1 (S. 2) dargestellten Destillationsapparat mit Destillierkolben von 50 bzw. 100 ml Inhalt ausgeführt. Je nachdem die zu destillierende Flüssigkeit weniger oder mehr als 50 ml betrug, wurde der kleinere oder größere Kolben benutzt. Wie ersichtlich konnte der Kolben mittels der Schliffverbindung auch mit einem Rückflußkühler verbunden werden, um etwaige Aufschließungen unter Rückfluß vorzunehmen. Der Destillieraufsatz besaß einen ebenfalls eingeschliffenen und bis zum Boden des Destillationskolbens reichenden Trichter mit Glashahn, um neue Anteile von Methylalkohol während der Destillation einlassen zu können.

Die zur Destillation nötige $ZnCl_2$-Lösung wurde bereitet, indem man chemisch reines granuliertes Zink oder Zinkspäne im Überschuß (um die Lösung edlerer Metalle zu verhindern) mit 20%iger Salzsäure in einem schlanken Glasbecher anfangs gelinde erwärmte, später mit dem überschüssigen Zink lebhaft so lange kochte, bis der Siedepunkt der Lösung auf 160 bis 170° C gestiegen war. Nun wurde der im lebhaften Kochen gehaltenen Lösung in kleineren Portionen soviel Wasser zugegeben, daß der Siedepunkt auf 120—125° C sank. 100 ml der so bereiteten $ZnCl_2$-Lösung enthalten etwa 100 g $ZnCl_2$.

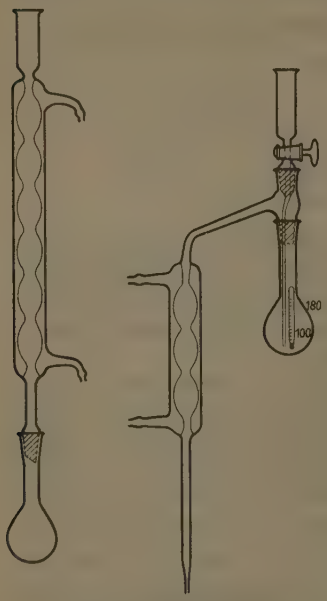


Abb. 1. Aufschluß- und Destillierapparat zur Borsäurebestimmung

Die Destillation wird wie folgt ausgeführt: Die auf Borsäure zu prüfende, gegen Methylrot saure Lösung wird in den Destillierkolben genau eingewogen, dann mit der vorgeschriebenen Menge Zinkchloridlösung und mit 2 ml 2%iger Salzsäure vermengt. Man streut auch eine Messerspitze voll grobes Bimssteinpulver in den Kolben, um Siedeverzug zu vermeiden. Zur Kontrolle der Siedetemperatur des Reaktionsgemisches dient ein in den Kolben gestelltes kurzes Thermometer mit dem Meßbereich von 80—170°C. Es ist zweckdienlich, den Quecksilberbehälter des Thermometers mit einem Stückchen Platin- oder Silberblech so zu umhüllen, daß das Thermometer auf diesem Metallblech steht. Die Schliffe der Apparatur werden mit Zinkchloridlösung gedichtet. Als Vorlage dient eine mit etwas Kali- oder Natronlauge beschickte Reinsilberschale von etwa 250 ml Inhalt. Man destilliert zunächst das Wasser ab, indem man das Reaktionsgemenge lebhaft solange kocht, bis der Siedepunkt auf 120° C gestiegen ist. Die $ZnCl_2$-Lösung hat nun ein gewisses Wasserbindungsvermögen. Man kühlt den Destillierkolben ab und vermischt seinen Inhalt durch den Hahntrichter mit der vorgeschriebenen Menge reinsten Methylalkohols und destilliert wieder so lange, bis der Siedepunkt 110° C erreicht hat. Nachdem man eine weitere vorgeschriebene Menge Methanol durch den Hahntrichter hat zufließen lassen, vermischt man den Kolbeninhalt und destilliert das Methanol erneut ab. Zugabe und Destillation von Methanol werden nötigenfalls mehrere Male wiederholt.

Die einzelnen Destillate werden in 5—10 ml 5%iger NaOH-Lösung aufgefangen, mit ebensoviel Wasser vermengt als Methylalkohol überdestilliert worden ist und eingedampft. Der Eindampfrückstand wird mit wenig festem KOH verschmolzen, die Schmelze mit wenig Wasser aufgenommen und gegen Methylrot neutralisiert. Nach Hinzugabe von neutralem Mannit (auf je 10 ml Lösung 1 g) wird die Mannitborsäure mit Natronlauge gegen α-Naphtholphthalein als Indicator titriert.

Bei der geschilderten Art des Destillierens erfolgt ein milder Aufschluß der Borsäure, ohne daß störende Nebenprodukte, d. h. freie starke Säuren [durch Zerlegung der Halogenide (Fluoride), Nitrate usw.] ent-

Tabelle 1. *Zweiindicatorenmethode mit einer empirischen Endpunktskorrektion*

Vers.-Nr.	Verwendet wurde $ZnCl_2$-Lösung ml	Destilliert wurde mit Wasser bis °C	Destilliert wurde mit CH_3OH bis °C	Abdestillierte Anteile von Methanol ml	Borsäuregehalt der einzelnen Fraktionen in Prozenten der angewandten Menge 1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
	Versuche mit je 10 ml 0,1 n H_3BO_3-Lösung												
1.	10	120	110	20, 10—10	42,07	12,13	17,51	13,79	11,74	2,15	0,29	0,29	*
2.	10	120	150	20, 10—10	84,61	9,71	2,93	2,02	0,78	*			
3.	10	110	110	20, 10—10	16,07	4,83	6,93	10,29	14,18	15,54	15,33	5,35	4,62**
4.	15	120	110	20—20	30,42	36,20	29,98	3,80	*				
5.	15	120	110	20—20	33,03	33,29	26,55	5,83	1,29	*			
6.	15	120	110	10—10	26,89	21,31	27,18	16,40	5,92	1,67	0,33	0,33	*
	Versuche mit je 10 ml 0,02 n H_3BO_3-Lösung												
7.	10	120	110	20, 10—10	40,16	22,99	19,67	11,14	2,71	0,9	0,80	1,00	0,6**
8.	10	120	110	50—50	93,88	5,62	0,50	*					
9.	20	120	110	20, 10—10	13,17	9,12	14,69	23,80	20,77	10,23	6,18	1,52	0,5**
10.	10	120	110	50—50	55,91	40,08	4,01	*					
11.	5	120	110	20, 10—10	71,71	22,16	5,62	0,50	*				
12.	5	120	110	20, 10—10	71,58	21,73	6,18	0,50	*				
13.	2	120	110	20, 10—10	96,86	2,63	0,51	*					

* H_3BO_3 vernachlässigbar klein!

** In Vers. 3 wurden in der 10., 11., 12. und 13. Fraktion noch 4,09; 1,68; 0,74 bzw. 0,3% Borsäure bestimmt. — In den Versuchen 7 und 9 enthielten die 10. Fraktionen jeweils nur Spuren Borsäure.

stehen oder unangenehme Fällungen auftreten. Das starke Komplexbildungsvermögen des Zinkchlorids spielt dabei eine wesentliche Rolle.

Durch die folgenden Versuche sollte geklärt werden, in welchem Verhältnis die $ZnCl_2$-Lösung und der Methylalkohol anzuwenden sind und wievielmal die Methylalkoholdestillation wiederholt werden muß, um eine vollständige Abtrennung der Borsäure zu erzielen. Die Borsäuremethylester enthaltenden Methylalkoholdestillate wurden bei den bereits früher[3] festgestellten Verhältnissen Methylalkohol-Wasser (1 : 1) und Borsäure-Natriumhydroxyd eingedampft.

Die Ergebnisse der Versuche zur Ermittlung des günstigsten Verhältnisses Zinkchlorid-Methylalkohol sind in Tab. 1 (S. 3) zusammengestellt. Man erkennt, daß die Konzentration der $ZnCl_2$-Lösung eine große Bedeutung besitzt. Destilliert man das Wasser aus der $ZnCl_2$-Lösung nur bis zum Siedepunkt 110° C ab (die Anteile des Methylalkohols werden gleichfalls nur bis zu 110° C abdestilliert), so enthält das erste Methylalkoholdestillat nur 16% der gesamten Borsäure (Versuch Nr. 3) und es sind noch weitere 12 Destillationen notwendig, um die gesamte Borsäure in das Destillat überzuführen. Treibt man dagegen das Wasser bis zu 120° C, die Anteile von Methylalkohol bis 150° C ab (Versuch Nr. 2), so finden sich im ersten Methylalkoholdestillat 84,6% der gesamten Borsäure wieder. Die fehlenden 15,4% Borsäure sind in 4 weiteren Destillaten enthalten. In diesen Versuchen war das Volumverhältnis $ZnCl_2$-Lösung-Methylalkohol bei den ersten Destillationen 1 : 2, in den weiteren dagegen 1 : 1. Das Destillieren bis 150° C ist wegen der Gefahr der Salzausscheidung nicht zu empfehlen.

Bei den Destillationen bis 120° bzw. 110° C wurden dann die günstigsten Resultate erhalten, wenn stets ein großer Überschuß an Methanol gegenüber $ZnCl_2$-Lösung angewendet wird. In den Versuchen Tab. 1, Nr. 8, 10, 13, in denen das Verhältnis $ZnCl_2$-Lösung : Methanol 1 : 5 bzw. 1 : 10 betrug, konnte die gesamte Borsäure durch höchstens viermaliges Destillieren abgetrennt und in der Vorlage bestimmt werden. Der Hauptteil der Borsäure fand sich meist schon im ersten Destillat.

Chlorid-Ion konnte nur in Spuren in den Destillaten nachgewiesen werden. — Wird die Destillation mit kleinen Methylalkoholanteilen mehrmals wiederholt, so beobachtet man in seltenen Fällen eine Salzausscheidung, welche aber durch Hinzugabe von etwa 0,5 g KCl und von einigen Tropfen 2%iger Salzsäure leicht zum Verschwinden gebracht werden kann.

Destillationsversuche in Gegenwart von Fremd-Ionen

Tab. 2 (S. 5, 6) enthält die Ergebnisse von Versuchen, die angestellt wurden, um die Wirkung von Na^+-, K^+-, Ca^{++}-, Al^{3+}- und Fe^{3+}-, F^--, Cl^--, NO_3^-- und SiO_3^{--}-Ionen auf die Borsäurebestimmung zu untersuchen. Wie er-

sichtlich, wurden in der Mehrzahl der Versuche 5 ml Zinkchloridlösung und 30 ml Methylalkohol verwendet. Nach dem Abdestillieren des Wassers aus der zur Untersuchung gelangenden Borsäurelösung bis zum Siedepunkt 120° C wurde der zugefügte Methylalkohol bis zu 110° C abgetrieben. Die weiteren Destillationen wurden in den meisten Fällen auch mit 30 ml Methylalkohol auf die gleiche Weise ausgeführt. Meist genügten 2 Destillationen, um richtige Borsäurewerte zu erhalten.

Störungen wurden nur bei Anwesenheit von *Fluoriden* und *Nitraten* vermerkt. Die störende Wirkung von Fluorid-Ion konnte durch Hinzufügen von wenig $AlCl_3$ und KCl als Komplexbildner behoben werden.

Die aus den Nitraten beim Destillieren übergangenen Nitritspuren konnten vor der Kalischmelze des Eindampfrückstandes der Destillate durch Hinzufügen von wenig Glucose (etwa 0,01 g) entfernt werden.

Mitunter konnte in Gegenwart von *Silicaten* eine kleine Ausscheidung — wahrscheinlich aus Silicaten bestehend — beobachtet werden. In solchen Fällen waren Minderwerte an Bor infolge Mitausscheidung von Boraten zu beobachten, welche aber durch Neuaufschließen und darauffolgende Borbestimmung des ausgeschiedenen Niederschlages leicht zum Verschwinden gebracht werden konnten. Wurde das Silicat nach dem Aufschließen des Untersuchungsmaterials als $ZnSiO_3$ entfernt, was bei der Bestimmung bzw. Trennung von Fluor in Form von H_2SiF_6 unbedingt notwendig erscheint*, so kann der Niederschlagsbildung vorgebeugt werden. Wurde die Silicatschmelze nach dem Aufschließen in 20—30 ml Wasser aufgenommen, mit Salzsäure neutralisiert, und erst dann mit der zum Destillieren notwendigen Menge $ZnCl_2$-Lösung versetzt, so blieb die Niederschlagsbildung bei allen Borbestimmungen gänzlich aus.

Titrimetrische Bestimmung geringer Mengen (0,05—0,4 mg B) von Bor (Einindicator-Methode)

Die in Tab. 1 und 2 zusammengefaßten Versuche waren in 0,02 bzw. 0,1 n Maßstabe ausgeführt. Dies bedeutet, daß die bestimmten Bormengen zwischen etwa 2—12 mg schwankten. Beim Titrieren wurden 2 Indicatoren, nämlich Methylrot und nach Hinzugabe von Mannit das α-Naphtholphthalein benützt. Bedenkt man, daß der p_H-Wert beim Neutralisieren einer alkalischen Lösung in Gegenwart von Methylrot im allgemeinen auf 4,3 sinkt, der Farbumschlag von α-Naphtholphthalein aber oberhalb p_H 7,4 erfolgt, so ergibt sich, daß dadurch Titrationsfehler entstehen können. Unter Zugrundelegung der bekannten Dissoziationskonstante der Borsäure kann man berechnen, daß die Analysenfehler zu vernachlässigen sind, wenn man im 0,1 n-Maßstabe arbeitet. Beim

* Über die Bestimmung von Fluor gedenken wir demnächst eine Arbeit zu veröffentlichen.

Tabelle 2. *Versuche mit je 12,40 mg H_3BO_3 (=10,03 ml 0,02 n H_3BO_3-Lösung)*

Nr. der Versuche	$ZnCl_2$-Lösung verwendet	Abdestillierte Anteile Methanol	Zugabe von Fremdsalzen	Borsäuregehalt der Fraktionen												Anmerkung
				1. Fraktion		2. Fraktion		3. Fraktion		4. Fraktion		5. Fraktion		Zusammen		
				Verbraucht 0,02 n NaOH-Lösung	H_3BO_3 gefunden	Verbraucht 0,02n NaOH-Lösung	H_3BO_3 gefunden	Verbraucht 0,02n NaOH-Lösung	H_3BO_3 gefunden	Verbraucht 0,02n NaOH-Lösung	HBO_3 gefunden	Verbraucht 0,02n NaOH-Lösung	H_3BO_3 gefunden	Verbraucht 0,02n NaOH-Lösung	H_3BO_3 gefunden	
	ml	ml	g	ml	%	ml	%	ml	%	ml	%	ml	%	ml	%	
1	10	20 ,10—10	0,5 KCl	4,39	43,79	2,84	28,31	1,60	15,96	1,04	10,40	0,15	1,45	10,02	99,91	
2	10	20, 10—10	0,5 KCl	4,45	44,35	2,14	21,37	2,13	21,20	0,93	9,27	0,19	1,86	9,84	98,06	
3	10	30—30	0,2 $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$	7,67	76,45	2,24	22,33	0,13	1,29					10,04	100,08	
4	10	30—30	0,2 $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$	7,57	75,48	2,56	25,48							10,13	100,96	
5	5	30—30	0,2 $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$	9,50	94,67	0,53	5,32							10,03	100,00	
6	5	30—30	0,5 $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$	10,07	100,40									10,07	100,40	
7	5	30—30	0,2 $AlCl_3 \cdot 6\,H_2O$	9,19	91,61	0,71	7,10	0,13	1,29					10,03	100,00	
8	5	30—30	0,2 $AlCl_3 \cdot 6\,H_2O$	9,32	92,90	0,75	7,50							10,07	100,40	
9	5	30—30	0,2 $AlCl_3 \cdot 6\,H_2O$	9,27	92,42	0,78	7,74							10,05	100,16	
10	10	30—30	0,05 NaF	4,32	43,06	4,68	46,61	0,98	9,76	0,29	2,90	0,21	2,10	10,48	104,43	
11	5	20, 10—10	0,10 NaF	1,84	18,31	1,05	10,48	1,37	13,71	1,43	14,27	5,17	51,53	10,86	108,30	In dem Versuch 11 sind die 5., 6., 7., 8., in dem Versuch 12 die 5., 6. Fraktion vereinigt
12	10	30—30	0,05 NaF	4,05	40,40	2,77	27,58	2,33	23,23	0,76	7,58	1,00	10,00	10,91	108,79	
13	5	30—30	0,05 NaF	6,21	61,94	2,79	27,82	1,01	10,08	0,14	1,37			10,15	101,20	
14	5	30—30	0,05 NaF 0,05 $AlCl_3$ 0,05 NaCl	9,14	91,13	0,86	8,55							10,00	99,68	
15	5	30—30	0,05 NaF 0,05 $AlCl_3$ 0,05 NaCl	9,42	93,87	0,61	6,13							10,03	100,00	
16	5	30—30	0,05 NaF 0,05 $AlCl_3$ 0,05 NaCl	8,24	82,18	1,84	18,30							10,08	100,48	

Tabelle 2. (Fortsetzung)

17	10	30—30	0,1 NaF 0,05 $AlCl_3$ 0,05 NaCl	4,52	45,08	3,75	37,34	1,87	18,63			10,14	101,05	
18	5	30—30	0,5 KNO_3 0,2 KCl	8,12	80,97	1,84	18,31	0,36	3,54			10,32	102,82	Die Fraktionen mit 0,01g Glucose eingedampft
19	5	30—30	0,5 KNO_3 0,2 KCl	8,19	81,61	1,84	18,39					10,03	100,00	
20	5	30—30	0,5 KNO_3 0,2 KCl	8,48	84,52	1,58	15,72					10,06	100,24	
21	5	30—30	0,5 KNO_3 0,2 KCl	9,34	93,06	0,68	6,78					10,02	99,84	
22	5	30—30	0,03 Na_2SiO_3 0,05—0,05 $AlCl_3$, NaCl, NaF	9,20	91,69	0,83	8,31					10,03	100,00	Die Kieselsäure vor der Destillation als $ZnSiO_3$ entfernt.
23	5	30—30	0,03 Na_2SiO_3 0,05—0,05 $AlCl_3$, NaCl, NaF	9,04	90,08	0,63	6,29	0,28	2,82			9,95	99,19	
24	5	30—30	0,03 Na_2SiO_3 0,05—0,05 $AlCl_3$, NaCl, NaF	8,32	82,90	1,69	16,86					10,01	99,76	

Arbeiten in 0,001 n-Lösungen ist dies aber nicht mehr der Fall. Als wir also sehr geringe Mengen von Borsäure (0,05 bis 0,4 mg B entsprechend) nach der beschriebenen Methode zu bestimmen versuchten, wo der Borsäuregehalt der einzelnen Destillate titriert wurde, waren wir gezwungen, den berechneten Korrektionswert (0,045 ml 0,01 n NaOH-Lösung für je 10 ml Endvolumen der titrierten Lösung) für jede Titration in Abzug zu bringen. Dieser Wert stimmte mit dem experimentell festgestellten sehr gut überein. Die in der Tab. 3 (S. 8) zusammengestellten Versuchsergebnisse beweisen, daß die für größere Mengen von Borsäure festgestellten Arbeitsvorschriften auch für die Bestimmung von kleineren Mengen ohne Veränderung anwendbar sind. (Auf je 5 ml $ZnCl_2$-Lösung wurden zweimal je 30 ml Methylalkohol genommen.) Die Ausfällung von Eisen in zwei Fällen (Versuch Nr. 6 und 7) konnte durch Zugabe von wenig Komplexon III verhindert werden.

Schon vor mehreren Jahren hat E. Schulek[4] eine Methode zum Nachweis von Borsäure empfohlen, welche als „Einindicatormethode" bezeichnet werden kann. Diese Methode besteht darin, daß nach entsprechender

Tabelle 3. *Zweiindicatorenmethode mit einer Endpunktskorrektion*
Jeder Versuch wurde mit 2,481 mg H_3BO_3 entsprechend 10,03 ml 0,004 n H_3BO_3-Lösung ausgeführt

Versuchs-Nr.	$ZnCl_2$-Lösung verwendet ml	Abdestillierte Anteile von Methanol ml	Zugabe von Fremdsalzen g	Borsäuregehalt der Fraktionen: 1. Fraktion Verbraucht 0,02 bzw. 0,01 n NaOH-Lösung ml	1. Fraktion H_3BO_3 gefunden %	2. Fraktion Verbraucht 0,02 bzw. 0,01 n NaOH-Lösung ml	2. Fraktion H_3BO_3 gefunden %	Zusammen Verbraucht 0,02 bzw. 0,01 n NaOH-Lösung ml	Zusammen H_3BO_3 gefunden %	Korrigierte Werte* Verbraucht 0,02 bzw. 0,01 n NaOH-Lösung ml	Korrigierte Werte* H_3BO_3 gefunden %	Anmerkung
1	2	30—30	0,1 KCl	1,675	83,51	0,496	24,71	2,17	108,22	2,12[5]	105,9	
2	1	30—30	0,1 KCl	1,93	96,41			1,93	96,41			
3	1	30—30	0,1 KCl	2,04	101,53			2,04	101,53			
4	1	20—20	0,1 KCl	1,86	92,79	0,21	10,32	2,07	103,1	2,02[5]	100,9	
5	1	20—20	0.1 KCl	1,737	86,57	0,34	17,01	2,08	103,59	2,03[5]	101,4	
6	5	30—30	0,1 KCl 0,6 $FeCl_3$	1,344	66,99	0,744	37,08	2,09	104,07	2,04[5]	101,9	Die mäßige Salzausscheidung durch Zugabe von wenig Komplexon III verhindert
7	5	30—30	0,1 KCl 0,6 $FeCl_3$	1.23	61,31	0,83	41,23	2,06	102,54	2,01[5]	100,4	
8	5	30—30	1,0 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$	1,56	77,83	0,50	24,70	2,06	102,54	2,01[5]	100,4	
9	5	30—30	0,20 $CaCl_2$	2,03	101,0			2,03	101,0			
10	5	30—30	0,05 NaF 0,05 $AlCl_3$ 0,05 NaCl	2,01	100,0			2,01	100,0			
11	5	30—30	0,2 KNO_3	2,05	102,0			2,05	102,0			Die vereinigten Destillate mit 0,01 g Glucose eingedampft
12	5	30—30	0,2 KNO_3	2,04	101,53			2,04	101,53			
13	2	30—30		3,94	98.25			3,94	98,25			
14	2	30—30		3,17	78,92	0,90	22,49	4,07	101,41	3,98	99,2	

* Als empirische Korrektur für die 2. Fraktion wurden 0,045 ml 0,02 n bzw. 0,09 ml 0,01 n NaOH-Lösung von dem Gesamtverbrauch an Lauge in Abzug gebracht.

Aufschließung und Trennung der Borsäure durch Destillation die alkalische Lösung des Abdampfrückstandes bzw. dessen Schmelze in Gegenwart von Phenolphthalein auf Rosafarbe neutralisiert, dann mit gegen Phenolphthalein neutralem Mannit versetzt wird. Verschwindet die Rosafarbe des Reaktionsgemisches, so ist Borsäure vorhanden. Rechnerisch ergibt sich, daß es möglich sein muß, kleine Mengen von Bor (0,05—0,4 mg B) nach demselben Prinzip, also bei Anwendung von einem einzigen Indicator — wir empfehlen das α-Naphtholphthalein[+] — quantitativ zu bestimmen.

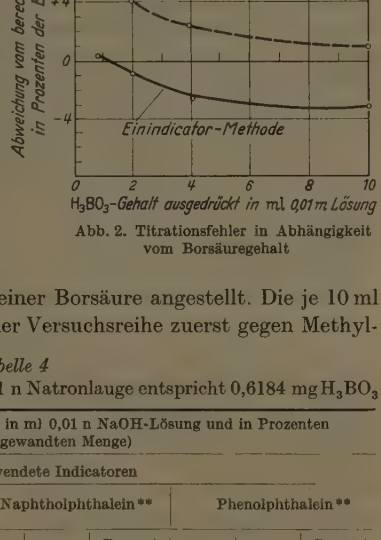


Abb. 2. Titrationsfehler in Abhängigkeit vom Borsäuregehalt

Um zu prüfen, inwieweit die Rechnung mit den praktischen Versuchsergebnissen übereinstimmt, haben wir Versuche mit reiner Borsäure angestellt. Die je 10 ml betragenden Proben wurden in einer Versuchsreihe zuerst gegen Methyl-

Tabelle 4

1 ml 0,01 n H_3BO_3-Lösung bzw. 1 ml 0,01 n Natronlauge entspricht 0,6184 mg H_3BO_3

Angewandt ml 0,01 n H_3BO_3-Lösung	Gefunden H_3BO_3 (ausgedrückt in ml 0,01 n NaOH-Lösung und in Prozenten der angewandten Menge)								
	Verwendete Indicatoren								
	Methylrot + α-Naphtholphthalein*			α-Naphtholphthalein**			Phenolphthalein**		
	Einzelbestimmungen	Mittelwert	Prozent der angewandten Menge	Einzelbestimmungen	Mittelwert	Prozent der angewandten Menge	Einzelbestimmungen	Mittelwert	Prozent der angewandten Menge
0,803	0,90	0,89[5]	111,48	0,80	0,80[5]	100,15			
	0,89			0,81					
2,03	2,11	2,10[5]	103,9	2,00	2,01	99,25	1,90	1,92	94,8
	2,10			2,02			1,94		
4,01	4,12	4,11[5]	102,6	3,94	3,94	98,20	3,84	3,84	95,71
	4,11			3,94			3,87		
							3,82		
10,03	10,11			9,72			9,45		
	10,12	10,11	100,84	9,70	9,71	96,85	9,48	9,41	93,86
	10,10			9,69			9,37		
							9,34		

* Zweiindicatorenmethode. ** Einindicatormethode.

[+] Das Umschlagsgebiet des α-Naphtholphthaleins liegt bei p_H 7,6—8,2.

rot schwach sauer eingestellt und dann nach Hinzugabe von Mannit gegen α-Naphtholphthalein titriert (Zweiindicatorenmethode). In den beiden anderen Versuchsreihen erfolgten die erste und die zweite Einstellung gegen den gleichen Indicator, der einmal α-Naphtholphthalein, das andere Mal Phenolphthalein war (Einindicatormethode).

Man erkennt dies leicht aus den Meßergebnissen der Tabelle 4 (S. 9), welche graphisch in Abb. 2 (S. 9) dargestellt worden sind. Auf der Ordinate sind die Fehler in Prozenten, auf der Abszisse die Gehalte der Lösungen an Borsäure in Milliliter 0,01 m H_3BO_3-Lösung aufgetragen. Wie ersichtlich ist, werden bei der „Einindicatormethode" um so kleinere Fehler begangen, je kleiner die Konzentrationen der Lösungen sind. Wie aus derselben Abb. 2 zu entnehmen ist, sind die begangenen Fehler bei der Bestimmung von kleinen Mengen Bor mit der Zweiindicatormethode — und zwar in der entgegengesetzten Richtung — bedeutend größer.

Eine besondere Sorgfalt muß der Ausführung des Titrierens von ganz verdünnten (etwa 0,001 m) Säuren oder Basen wegen der störenden Einwirkung der in der Luft immer vorhandenen Kohlensäure gewidmet werden. J. Tinsley, T. G. Taylor u. J. H. Moore[5] titrieren bei ihren Kohlensäurebestimmungen unter einer Petrolätherschicht. Wir benützten die gleiche Arbeitsweise, aber mit Pentan statt des Petroläthers. Das Titrieren unter einer dünnen Pentanschicht ergibt auch beim Arbeiten mit ganz verdünnten Basen und Säuren einen scharfen Endpunkt und ist daher dringend zu empfehlen. Eine Beeinflussung durch die Luftkohlensäure ist wegen der hohen Tension des Pentans bei Zimmertemperatur nach unseren Versuchen kaum zu befürchten, obwohl die Kohlensäure mit Pentan geschüttelt sich im letzteren in nicht vernachlässigbarem Maße löst*. Ein weiterer Vorteil des Pentans ist, daß es die Titrierkolben nicht verschmutzt.

Arbeitsvorschriften

Die beschriebenen Verfahren wurden zur Borsäurebestimmung in Salzproben aus den Staßfurter Kalisalzlagerstätten herangezogen. Es wurde ferner der Borgehalt von verschiedenen Glassorten zu chemischen Geräten, von Turmalinen, Mineralwässern, natürlichen Oberflächenwässern mit hohem Sodagehalt, von natürlichem Natriumcarbonat („Sziksó" aus der Gegend von Szeged) sowie von Flußwasser *Tisza* mit dem Verfahren bestimmt. Schließlich wurden auch Ferroborlegierungen untersucht.

Reagentien: Konzentrierte $ZnCl_2$-Lösung 100 g/v%ig (Herstellung s. S. 2), Methylalkohol, 2%ige und 20%ige Salzsäure, 5%ige Natronlauge, festes Kaliumhydroxyd, 0,1%ige alkoholische Methylrotlösung, 0,2%ige alkoholische α-Naphthol-

* Wird ein mit Kohlendioxyd gesättigtes Pentan an der Luft sich selbst überlassen, so verschwindet das Kohlendioxyd aus dem Pentan in etwa 10 min!

phthaleinlösung, 0,1 bzw. 0,01 n NaOH-Lösung, 0,1 bzw. 0,01 n HCl-Lösung, Pentan, Natriumcarbonat, 30%iges Wasserstoffperoxyd. Alle Präparate werden in analysenreiner Qualität verwendet.

I. Borsäurebestimmung in Staßfurter Kalisalzen. Die auf cg genau gewogenen, 2—5 g betragenden Salzproben werden in etwa 5—10 ml Wasser gelöst, in dem Destillierkolben des Apparates (Abb. 1, S. 2) mit 2 ml 2%iger Salzsäure und mit 5 ml konz. $ZnCl_2$-Lösung (vgl. S. 2) vermengt und destilliert, bis der Kochpunkt der Lösung 120° C erreicht hat. Die Destillation wird nun nach Vermengen der abgekühlten Salzlösung mit je 30 ml Methylalkohol noch viermal wiederholt, wobei man jetzt jedesmal die Destillation bei Erreichen von 110° C abbricht. Als Vorlage dient eine mit etwa 5 ml 5%iger Natronlauge beschickte Reinsilberschale von etwa 250 ml Inhalt. Die vereinigten Destillate werden mit dem gleichen Volumen Wasser vermengt und bis zur Trockne verdampft; der Trockenrückstand wird mit etwa 0,5—1 g festem KOH geschmolzen und die Schmelze mit wenig Wasser aufgenommen. Man macht nun schwach sauer, kocht auf, um CO_2 zu entfernen, kühlt ab, neutralisiert mit 0,01 n Natronlauge genau gegen α-Naphtholphthalein als Indicator und bedeckt mit etwa 5 ml Pentan. Die mit der nötigen Menge neutralem Mannit (auf 10 ml Lösung 1 g Mannit) versetzte Lösung wird endlich mit 0,01 n Natronlauge bis zum Endpunkt titriert. 1 ml 0,01 n NaOH-Lösung entspricht 0,6184 mg H_3BO_3, 0,35 mg B_2O_3 bzw. 0,11 mg B.

Enthält die Probe mehr als 0,4 mg Bor (etwa 2,35 mg Borsäure entsprechend), so wird die erste Neutralisierung gegen Methylrot ausgeführt (Zweiindicatorenmethode). Aus Tabelle 5 ist zu entnehmen, daß die Kalisalze nur geringe Borsäuregehalte aufweisen.

*Tabelle 5**

Vers.-Nr.	Bezeichnung des Salzes	Einwaage g	Verbrauchte 0,02 n NaOH-Lösung ml	Borsäuregehalt %	Anmerkung Curcuma-Reaktion
1.	Sylvin I.	2,81	—	—	—
2.	Carnallit I.	3,07	1,43	0,057	+
3.	Sylvin II.	3,04	—	—	—
4.	Carnallit II.	2,56	0,45	0,019	+
5.	Sylvin III.	2,95	—	—	—
6.	Grauer Sylvin	2,96	—	—	—
7.	Grauer Carnallit a)	3,06	—	—	—
8.	Grauer Carnallit, Lösung.	5,03	—	—	—
9.	Carnallit III.	3,02	1,97	0,080	+
10.	Grauer Carnallit b)	3,01	0,22	0,0088	+
11.	Grauer Carnallit c)				
	1. Lösung	3,53	—	—	—
	2. Salz	3,05	—	—	—
12.	Roter Carnallit				
	1. Lösung	3,95	0,99	0,031	+
	2. Salz	3,38	1,95	0,071	+
13.	Carnallit V.	4,27	—	—	—
14.	Sylvin IV.	3,94	—	—	—
15.	Sylvin V.	3,14	—	—	—
16.	Sylvin VI.	2,24	—	—	—

* Die Bestimmungen wurden nach der Einindicatormethode ausgeführt.

II. Borbestimmung in Glassorten und Mineralien. Da die Aufschließung von Glas und Mineralien im Halbmikro- und Mikromaßstab viel leichter auszuführen ist, so bevorzugen wir die Mikromethode. Von der hochfein gepulverten Untersuchungssubstanz werden etwa 30—80 mg in einem kleinen Platintiegel von etwa 8—10 ml Inhalt mit der 6fachen Menge an trockenem Natriumcarbonat innig vermischt und behutsam aufgeschlossen. Die mit Wasser ausgelaugte Schmelze wird gegen Methylrot neutralisiert, dann mit 2 ml 2%iger Salzsäure vermengt in den Destillierkolben gebracht und mit 5 ml $ZnCl_2$-Lösung versetzt der Destillation unterworfen. Im übrigen wird genau so verfahren, wie unter I. beschrieben ist. Die Bestimmung selbst wird nach der Zweiindicatorenmethode ausgeführt. Ein langes

Tabelle 6

Vers.-Nr.	Untersuchte Substanz	Einwaage g	Verbrauchte 0,01 bzw. 0,02 n NaOH-Lösung ml	Gefundene Prozente B_2O_3 einzeln	Gefundene Prozente B_2O_3 Mittelwert
1.	Jenaer Geräteglas	0,0273	6,27	7,99	8,04
2.		0,0301	7,03	8,14	
3.		0,0503	11,56	8,00	
4.		0,0536	I. 11,42 II. 0,42 *	I. 7,42 II. 0,27 7,69	7,71
5.	Jenaer Rasothermglas	0,0268	5,95	7,73	12,14
6.		0,0334	11,67	12,16	
7.		0,0355	12,36	12,12	
8.		0,0316	11,02	12,14	
9.	Ergonglas	0,0389	15,79	14,13	14,28
10.		0,0278	11,52	14,43	
11.	Turmalin	0,0717	8,69	8,44	8,34
12.		0,0520	6,15	8,24	
13.	Turmalin (Rubellit)	0,0142	1,98*	9,72	9,80
14.		0,0674	9,56	9,88	

I. Borgehalt der Aufschließung.

II. Das ausgeschiedene Silicat wurde neu aufgeschlossen, und sein Borgehalt bestimmt.

* Einindicatormethode.

Aufbewahren der stark alkalischen, aufgeschlossenen Untersuchungssubstanz in Jenaer Glas ist wegen der Gefahr des Auslösens von Borsäure aus dem Glas zu vermeiden! — Ein Zusatz von Aluminiumsalz zum Destillationsgut ist nicht notwendig, da die Untersuchungssubstanz schon Al enthält und somit ein Mitüberdestillieren von Fluor nicht zu befürchten ist. Einige Versuchsergebnisse findet man in Tabelle 6.

III. Borsäuregehalt von Mineral-, Trink- und Oberflächenwasser. Als Vorversuch neutralisiert man 20 ml Wasser gegen α-Naphtholphthalein genau (vor Erreichen des Endpunktes wird ausgekocht!), versetzt mit 2 g Mannit und titriert mit 0,01 n Natronlauge. Ist der Verbrauch an Lauge über 0,3 ml, so neutralisiert man einen genau gemessenen Anteil Wasser, etwa 20 ml, gegen Methylrot, versetzt mit 0,05 g $AlCl_3$**, 2 ml 2%iger Salzsäure und 5 ml $ZnCl_2$-Lösung, destilliert und behandelt weiter wie unter I angegeben ist.

** Die Thermalwässer enthalten oft beträchtliche Mengen Fluoride!

Tabelle 7. *Einindicatormethode*

Herkunft des untersuchten Wassers	Einwaage Wasser g	Verbrauchte 0,01 n NaOH-Lösung ml	Gefunden H_3BO_3 mg/l einzeln	Mittelwert
Juventus Thermalquelle, Budapest	20,065	0,271	8,35	8,28
		0,266	8.20	
Attila Thermalquelle, Budapest	20,065	0,264	8,14	8,16
		0,264	8,14	
		0,266	8,20	
Hungaria Thermalquelle, Budapest	20,065	0,257	7,92	7,79
		0,248	7,65	
Wasser aus dem artesischen Brunnen neben Gyopáros-Teich	39,85	0,648	10,06	9,96
		0,629	9,76	
		0,648	10,06	
Gyopáros-Teich, Orosháza	39,85	0,672	10,43	10,32
		0,662	10,27	
		0,662	10,27	
Sodahaltiges Oberflächenwasser aus Örkény I.	50,20	0,381	4,69	4,74
		0,381	4,69	
		0,392	4,83	
Sodahaltiges Oberflächenwasser aus Örkény II.	50,20	0,320	3,94	3,94
	50,20	0,320	3,94	
Ujfehértó bei Szeged (Tiszawasser)	100,11	$\leqq$0,05	$\leqq$0,3	
Sóstó bei Nyiregyháza	100,11	0,288	1,78	1,78
		0,278	1,72	
		0,288	1,78	
		0,298	1,84	
Sodahaltiger Teich bei Kiskundorozsma	200,0	$\leqq$0,04	$\leqq$0,12	
Anna-Quelle, Szeged	40,00	0,44	6,80	6,90
		0,45	6,96	
		0,45	6,96	
Budapester Leitungswasser	1000,0	0,165	0,102	0,1012
		0,165	0,102	
		0,17	0,105	
		0,155	0,0959	

Beträgt der Verbrauch an Lauge im Vorversuch weniger als 0,3 ml, so muß entsprechend mehr von dem zu analysierenden Wasser in Arbeit genommen werden. Man dampft in einer Platinschale sorgfältig ein, löst den Rückstand in Salzsäure, neutralisiert gegen Methylrot und verfährt weiter wie oben. In Tabelle 7 sind einige Untersuchungsergebnisse zusammengestellt. Enthalten die Wässer Sulfide, was besonders bei Thermalquellen oft der Fall ist, so ist es ratsam, das Sulfid vor der Destillation mit einigen Tropfen von Bromwasser zu Sulfat zu oxydieren. Der Bromüberschuß wird durch Zugabe von wenig Eisen(II)-chlorid beseitigt. Man kann auch so vorgehen, daß man nach der Destillation dem alkalischen Destillat einige Tropfen konz. Wasserstoffperoxyd zur Oxydation zufügt.

Tabelle 8

Untersuchungsmaterial		Einwaage	Verbrauchte NaOH-Maßlösung ml		Gefunden % Bor (B)	
		g	0,05 n*	0,01 n**	einzeln	Mittelwert
Ferrobor		0,0290	4,24		7,96	
	c)	0,0456	6,72		7,97	7,96
		0,0350	5,14		7,95	
	a)	0,0179	2,63		7,95	
Borstahl	a)	0,1392		1,17	0,0906	0,0907
	c)	0,1538		1,29	0,0907	
					Borgehalt, als H_3BO_3 berechnet	
Teichboden vom		0,2021		0,128	0,0392	
Gyopáros-Teich . . .		0,2020		0,128	0,0392	0,0382
		0,2019		0,118	0,0362	
Boden unter dem Oberflä-	b)	0,2477		0,120	0,0184	0,0199
chenwasser von Örkény		0,2478		0,140	0,0214	
Teichboden von Sóstó bei		0,2000		0,109	0,0337	0,0321
Nyiregyháza		0,2001		0,099	0,0306	

* Zweiindicatorenmethode.

** Einindicatormethode.

Die Destillation wurde im Falle von Ferrobor je aus 2, im Falle von Böden aus 5 ml $ZnCl_2$-Lösung unter Verwendung von 4 mal je 30 ml Methylalkohol ausgeführt.

a) Trockene Aufschließung mit einem fünffachen Gemisch von Na_2O_2 und Na_2CO_3.

b) Aufschließung mit der fünffachen Menge an festem NaOH.

c) Aufschließung auf nassem Wege ($HCl + H_2O_2$)

IV. Borbestimmung in Ferrobor. Etwa 30 mg der sehr fein gepulverten Untersuchungssubstanz werden bei aufgesetztem Rückflußkühler in dem Destillierkolben des Apparates unter gelindem Erwärmen in einem Gemisch von etwa 5 ml 20%iger HCl- und 2 ml 30%iger H_2O_2-Lösung aufgeschlossen (das HCl-H_2O_2-Gemisch wird behutsam in kleinen Portionen zugefügt). Die Lösung wird gegen Methylrot neutralisiert und weiter wie unter I. verarbeitet. Es wurden auch Kontrollversuche nach einer Aufschließung durch Schmelzen mit einem Gemisch von Na_2O_2 und Na_2CO_3 durchgeführt. Beide Aufschließmethoden lieferten, wie aus der Tabelle 8 ersichtlich ist, vorzügliche Resultate.

V. Borsäuregehalt eines natürlichen Natriumcarbonats. („Szikso" aus der Gegend von Szeged.) Eine genau gewogene, etwa 3 g betragende Menge des sodahaltigen Sandbodens*** wurde unter Rückfluß mit einigen ml 2%iger Salzsäure gekocht, dann zusammen mit etwa 20 ml Wasser ausgezogen, genau neutralisiert und der Borsäuregehalt nach der unter I. beschriebenem Methode (Einindicatormethode) bestimmt. Der Borsäuregehalt des Untersuchungsmaterials beträgt auf das vorhandene Natriumcarbonat (Na_2CO_3) bezogen im Mittelwert von 2 Parallelversuchen 0,168% H_3BO_3.

*** Die Untersuchungssubstanz bestand aus einem 4,22% Natriumcarbonat enthaltendem Sand.

VI. Borsäuregehalt von Teichböden. Die bei 110° C zu konstantem Gewicht getrocknete Untersuchungssubstanz wurde im Achatmörser hochfein gepulvert. Etwa 0,20—0,25 g der vorbereiteten Substanz wurde genau eingewogen und mit der 5fachen Menge festem NaOH in einem Nickeltiegel behutsam aufgeschlossen. Die in Wasser gelöste Schmelze wurde nun gegen Methylrot genau neutralisiert, mit 2 ml 2%iger Salzsäure versetzt und wie unter I. angegeben weiterbehandelt. Destilliert wurde aus 5 ml $ZnCl_2$-Lösung. Die Resultate sind in Tabelle 8 zu finden.

Borgehalte der untersuchten natürlich vorkommenden Materialien

Das von uns in Vorschlag gebrachte Mikroverfahren zur Bor- bzw. Borsäurebestimmung war bei allen untersuchten Substanzen mit ausreichender Genauigkeit zu verwenden.

Aus den in den Tabellen 5—8 zusammengestellten Analysenergebnissen natürlich vorkommender Materialien ist zu entnehmen, daß nicht alle von uns untersuchten Kalisalze borsäurehaltig sind. Bei einigen Salzproben erreicht der Borsäuregehalt etwa 0,08%.

Es ist interessant, daß der Borsäuregehalt von Wässern aus Tiefbohrungen, ebenso von Thermalwässern und von Oberflächenwässern mit hohem Sodagehalt bedeutend sein kann. Die Oberflächenwässer erreichen hie und da den von einem Mineralwasser verlangten Mindestwert. Der Borsäuregehalt von Flußwässern (Budapester Leitungswasser) ist um Größenordnungen kleiner. Bemerkenswert ist der Borsäuregehalt der natürlichen ungarischen Soda aus der Gegend von Szeged, obwohl der eines Oberflächenwassers aus derselben Gegend unbedeutend ist.

Zusammenfassung

Wir bringen eine neue Trennungsmethode und ein neues Mikrotitrierverfahren mit einem einzigen Indicator (α-Naphtholphthalein) für die Borsäurebestimmung in Vorschlag. Die Trennung erfolgt durch eine Methanoldestillation aus 100 $\frac{g}{v}$-%iger $ZnCl_2$-Lösung. Durch diese Destillationsart wird das Untersuchungsmaterial milde aufgeschlossen und es wird eine vollständige Trennung der Borsäure von den Halogeniden und Nitraten, insbesondere aber auch von Fluoriden erreicht. Das Mikrotitrierverfahren in Form der „Einindicatormethode" ermöglicht eine spezifische und genaue Mikroborsäurebestimmung.

Literatur

[1] Scharrer, K.: Diese Z. **128**, 435 (1948). — [2] Schulek, E., u. P. Rózsa: Magyar Hidrológiai Közlöny **27**, H. 5—8 (1947); vgl. diese Z. **129**, 464 (1949). — [3] Schulek, E., u. O. Szakács: Diese Z. **137**, 5 (1952). — [4] Schulek, E., u. G. Vastagh: Diese Z. **84**, 167 (1931); **87**, 165 (1932). — [5] Tinsley, J., T. G. Taylor and J. H. Moore: Analyst (London) **76**, 300 (1951); vgl. diese Z. **136**, 451 (1952).

Prof. Dr. E. Schulek, Budapest, VIII., Múzeum-körút 4/b (Ungarn).

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien

Erdalkalianalyse

1. Teil. Der Fällungsaustausch

Von

H. Ballczo und G. Doppler

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 17. Februar 1956)

I. Einleitung

Ein Überblick über die Literatur der Erdalkalianalyse[10, 12] lehrt, daß trotz zahlreicher Publikationen auf diesem Gebiet kaum einige Methoden geeignet sind, eine rasche und exakte Trennung der Erdalkali-Ionen zu ermöglichen. Soll beispielsweise Calcium von Magnesium getrennt werden — einer der häufigsten analytischen Arbeitsgänge —, so wird vielfach als beste Methode die Fällung des Calciums als Oxalat oder Carbonat angegeben. Größere Magnesiummengen führen zur Mitfällung von Magnesiumoxalat und müssen daher unbedingt durch doppelte Fällung vom Calcium beseitigt werden. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Strontium und Barium fallen selbstverständlich auch diese mit aus und müssen daher durch Überführung in die Nitrate und nachherige Extraktion mit konzentrierter Salpetersäure (D 1,45) weiter abgetrennt werden[7, 17, 19, 25]. Die Einführung von Äthylendiamintetraessigsäure als Komplexbildner für die Analyse der Erdalkalimetalle[11, 18] ermöglichte in essigsaurer Lösung wohl die vollständige Abtrennung des Calciums vom Magnesium als Oxalat durch einmalige Fällung, bedeutet aber für die Calcium-Strontium-Barium-Trennung keinen Vorteil, da auch hier Strontium- und Barium-Ionen im Oxalatniederschlag enthalten sind. Obwohl es uns gelungen war — darüber soll noch an anderer Stelle berichtet werden —, eine von B. Sansoni[23] empfohlene qualitative Trennungsmethode (Extraktion des Calciumnitrates mit Eisessig, wobei Strontiumnitrat ungelöst bleibt) zu einer quantitativen Calcium-Strontium-Mikrotrennung auszuarbeiten, stellten wir uns dennoch die Aufgabe, die verschiedenen Erdalkalitrennungsgänge zu erproben, um wenigstens im Makromaßstab eine rasche und exakte Erdalkalitrennungsmethode zu finden.

In erster Linie schien uns hierfür der Fällungsaustausch geeignet zu sein. Infolge ähnlicher Löslichkeitsverhältnisse bei den schwerer löslichen Erdalkalisalzen war es nämlich nicht sehr wahrscheinlich, daß Bedingungen gefunden werden könnten, die zur selektiven Fällung nur

eines Erdalkali-Ions führen würden. Weit eher war anzunehmen, daß unter geeigneten Voraussetzungen von fast jedem Erdalkali-Ion bei Vorliegen eines Gemisches schwerlöslicher Salze unter Zusatz eines Anions, welches zur Bildung einer schwerer löslichen Verbindung führt, eine

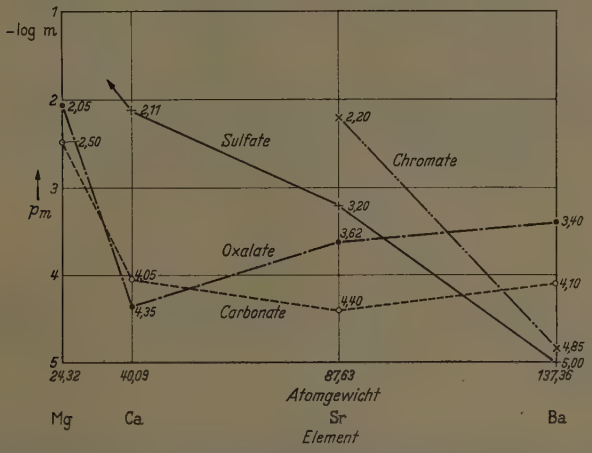


Abb. 1. Molare Löslichkeit m einiger schwerlöslicher Salze der Elemente der II. Hauptgruppe in Abhängigkeit vom Atomgewicht

selektive Umwandlung (Fällungsaustausch) nur eines Erdalkali-Ions zu erreichen sein werde. Abb. 1 läßt durch die vielen Überschneidungen der Kurvenzüge diese Annahme als nicht unbegründet erscheinen, zumindest überall dort, wo die schwerlöslichen Erdalkalisalze wirklich nebeneinander ohne Mischkristallbildung vorliegen.

II. Prinzip der Methode

Schon B. L. Clarke u. H. W. Hermance[8] verwendeten das Prinzip des Fällungsaustausches, um selektiv Kupfer an Cadmiumsulfid sowie Blei an Zinksulfid oder Calciumcarbonat anzureichern. Als Trägersubstanz diente ihnen Filterpapier. Unabhängig davon benützten H. Ballczo u. G. Mondl[6] das gleiche Prinzip, um an auf Bimsstein niedergeschlagenem Silberbromid (Austauschersäule) Jod-Ionen, an Silberchlorid Brom-Ionen und an Silberdichromat Chlor-Ionen anzureichern. Nach dieser Arbeit besteht dieser sogenannte Fällungsaustausch in der Umwandlung eines schwerlöslichen Salzes MeX in ein noch schwerer lösliches Salz MeY, wobei X^- sofort aus dem Gleichgewicht entfernt (Ablauf der Säule) wird. Die Umwandlung vollzieht sich solcherart gemäß der Reaktionsgleichung:

$$MeX + Y^- \rightleftharpoons MeY + X^- \tag{1}$$

leicht quantitativ nach rechts, wobei

$$L_{MeY} < L_{MeX} \tag{2}$$

ist.

Im Gegensatz zu diesem „fluktuierenden" Fällungsaustausch mußte zur Trennung der Erdalkali-Ionen der „stagnierende" Fällungsaustausch — d. h. ein abgeschlossenes System — angewandt werden, da die vorliegenden größeren Probemengen eine erhöhte Reaktionsdauer verlangten. In diesem Falle ist demnach der Bodenkörper stets mit der wäßrigen Lösung im Gleichgewicht. Die Konzentration des gelösten Ions Me^+ muß dann gleichzeitig die beiden Löslichkeitsprodukte

$$[Me^+] \cdot [X^-] = L_{MeX} \tag{3}$$

und

$$[Me^+] \cdot [Y^-] = L_{MeY} \tag{4}$$

erfüllen. Es besteht nunmehr ein Gleichgewicht und der Doppelpfeil ist berechtigt. Wie daraus ersichtlich, verhalten sich die Konzentrationen der Anionen in der Lösung zueinander wie die Löslichkeitsprodukte ihrer Salze[15], also

$$[X^-] : [Y^-] = L_{MeX} : L_{MeY}. \tag{5}$$

Durch Zugabe des Anions Y^-, z. B. in Form des leicht löslichen Salzes KY, zu dem im Gleichgewicht stehenden System (1) löst sich der Bodenkörper MeX teilweise auf, während MeY zusätzlich ausfällt, bis die Bedingung (5) wieder erfüllt ist.

$$[Y^-] = [X^-] \cdot \frac{L_{MeY}}{L_{MeX}}. \tag{6}$$

Soll das Ion X^- zur Gänze in Lösung gebracht, d. h. MeX in MeY umgewandelt werden, dann muß der Zusatz von KY mindestens so groß sein, daß nicht nur das Anion X^- im Niederschlag durch eine äquivalente Menge Y^- ersetzt wird, sondern auch das durch die Auflösung von X^- bedingte Anwachsen des Zählers in Gl (7) durch eine Vergrößerung des Nenners zur Kompensation gelangt. Damit ist aber auch der Grenzfall der Bedingung:

$$\frac{[X^-]}{[Y^-]} = \text{const.} \tag{7}$$

(die ja nur so lange Geltung hat, als beide Bodenkörper vorliegen) erreicht. Jede weitere Zugabe von Y^- verringert gemäß dem MWG nur die Me^+-Konzentration, verändert aber nicht mehr die X^--Konzentration. Das System genügt nicht mehr den Bedingungen (5) bzw. (6). Der Überschuß an Y^- hat zur Folge, daß

$$\frac{[X^-]}{[Y^-]} < \frac{L_{MeX}}{L_{MeY}} \text{ oder } [Y^-] > [X^-] \cdot \frac{L_{MeY}}{L_{MeX}} \tag{8}$$

wird, was die Bedingung für den Vollzug des Fällungsaustausches, d. h. des Reaktionsablaufes nach rechts, bildet. Es existiert nur mehr ein Bodenkörper; alles MeX ist in MeY umgewandelt.

Theoretisch kann natürlich auch der Vorgang in umgekehrter Richtung ablaufen; dies käme einer Umwandlung des schwerer löslichen Salzes in das leichter lösliche gleich und würde bedeuten, daß

$$\frac{[X^-]}{[Y^-]} > \frac{L_{MeX}}{L_{MeY}} \text{ oder } [Y^-] < [X^-] \cdot \frac{L_{MeY}}{L_{MeX}} \tag{9}$$

sein müßte. Dies ist für den Fall geringer Löslichkeitsunterschiede, wie sie bei den Erdalkalisalzen oft bestehen, schon in Erwägung zu ziehen.

Zusammenfassend sind demnach die Bedingungen für:

$$MeX + Y^- \rightarrow MeY + X^-:$$

$$\frac{[X^-]}{[Y^-]} < \frac{L_{MeX}}{L_{MeY}}$$

und für: (10)

$$MeX + Y^- \leftarrow MeY + X^-:$$

$$\frac{[X^-]}{[Y^-]} > \frac{L_{MeX}}{L_{MeY}}.$$

Liegen als Bodenkörper die ungleich schwer löslichen Salze zweier Kationen mit gleichem Anion (MeX, $\overline{Me}X$) vor, so muß man durch Zugabe eines geeigneten Fällungsmittels erreichen können, daß in einem der Salze das Anion ausgetauscht wird, während das andere Salz unverändert bleibt. Die Bedingungen für den Ablauf der Reaktion nach rechts:

$$\text{a)} \quad MeX + Y^- \rightleftharpoons MeY + X^- \tag{11}$$

und das Nichtablaufen von:

$$\text{b)} \quad \overline{Me}X + Y^- \rightleftharpoons MeY + X^- \tag{12}$$

also für: $MeX + \overline{Me}X + Y^- \rightarrow MeY + \overline{Me}X + X^-$

sind nach dem vorhin Gesagten

$$\text{für a):} \quad \frac{[X^-]}{[Y^-]} < \frac{L_{MeX}}{L_{MeY}}$$

$$\text{für b):} \quad \frac{[X^-]}{[Y^-]} > \frac{L_{\overline{Me}X}}{L_{MeY}} \tag{13}$$

Da nach obigen Erörterungen ein genügend großer Überschuß an KY auch eine Umwandlung nach der Gl (12) bewirken kann, muß dem KY auch KX zugesetzt werden, so daß während des Reaktionsablaufes — ein genügender Überschuß an Austauschlösung vorausgesetzt —

$$\frac{L_{\overline{Me}X}}{L_{\overline{Me}Y}} < \frac{[X^-]}{[Y^-]} < \frac{L_{MeX}}{L_{MeY}} \tag{14}$$

bleibt.

In analoger Weise ist es bei gleichzeitigem Vorliegen mehrerer Kationen (Me_1, Me_2, ... Me_n, Me_{n+1} ...) möglich, einzig durch Wahl des Verhältnisses $[X^-] : [Y^-]$ eine beliebige Anzahl von Kationen dem Fällungsaustausch zu unterwerfen. Wenn

$$\frac{L_{Me_1X}}{L_{Me_1Y}} < \frac{L_{Me_2X}}{L_{Me_2Y}} < \ldots < \frac{L_{Me_nX}}{L_{Me_nY}} < \frac{[X^-]}{[Y^-]} < \frac{L_{Me_{n+1}X}}{L_{Me_{n+1}Y}} \ldots \qquad (15)$$

ist, dann bleiben in jedem Fall die Salze der Kationen mit einem Index $\leqslant n$ unverändert, während bei denen mit einem Index $\geqslant n + 1$ das Anion ausgetauscht wird. Selbstverständlich gelingt dieses Vorhaben um so leichter, je breiter das Intervall ist, je mehr Zehnerpotenzen dem Konzentrationsverhältnis $[X^-] : [Y^-]$ zur Verfügung stehen.

Das Verhältnis $[X^-] : [Y^-]$ in der Austauschlösung ist durch die Bedingung (14) gegeben. Jedoch muß die absolute Menge von X^- und Y^- so gewählt werden, daß obige Bedingung auch nach Vollendung des Fällungsaustausches, d. h. nach dem vollständigen Verschwinden des umzuwandelnden Salzes ($Me_{n+1}X$), noch erhalten bleibt. Die durch den Fällungsaustausch hervorgerufene Verarmung der Lösung an Y^- darf ebenso wie die entsprechende Zunahme von X^- kein Überschreiten der erlaubten Grenzen bewirken. Erst dann ist die Umsetzung als quantitativ zu betrachten. Hierin liegt auch der Grund, warum viele in der Literatur beschriebene ähnliche Verfahren[10, 12] nicht den gewünschten Erfolg brachten.

Tabelle 1. *Löslichkeitsprodukte einiger schwerlöslicher Salze der Elemente der II. Hauptgruppe*

Anion \ Kation	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
CO_3^{2-}	$10 \cdot 10^{-6}$	$0{,}008 \cdot 10^{-6}$	$0{,}0016 \cdot 10^{-6}$	$0{,}007 \cdot 10^{-6}$
SO_4^{2-}	*	$60 \cdot 10^{-6}$	$0{,}4 \cdot 10^{-6}$	$0{,}0001 \cdot 10^{-6}$
CrO_4^{2-}	*	*	$40 \cdot 10^{-6}$	$0{,}0002 \cdot 10^{-6}$
$C_2O_4^{2-}$	$80 \cdot 10^{-6}$	$0{,}0018 \cdot 10^{-6}$	$0{,}06 \cdot 10^{-6}$	$0{,}16 \cdot 10^{-6}$

* leicht löslich.

Tabelle 2. *Molare Löslichkeiten einiger schwerlöslicher Salze der Elemente der II. Hauptgruppe in mMol (10^{-3} Mol)*

Anion \ Kation	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
CO_3^{2-}	3,2	0,09	0,04	0,08
SO_4^{2-}	*	7,7	0,63	0,01
CrO_4^{2-}	*	*	6,3	0,014
$C_2O_4^{2-}$	8,9	0,045	0,24	0,4

* leicht löslich.

Die beabsichtigte Trennung kann nun direkt erfolgen, wenn ein Lösungsmittel gefunden wird, das nur ein Salz, entweder MeX oder MeY, löst. Anderseits kann auch eine indirekte Trennung herangezogen werden, wenn das durch den Fällungsaustausch in Lösung gegangene Anion X^- oder das verbrauchte Anion Y^-, die beide dem Kation Me^+ äquivalent sind, auf irgendeinem Wege bestimmt werden können.

Nach Betrachtung von Tab. 1 bzw. 2 (vgl. auch Abb. 1, S. 17) erkennt man unschwer, daß zur gemeinsamen Fällung der Erdalkalien nur Oxalate in Frage kommen. Sulfate und Carbonate sind sowohl wegen ihrer gelegentlichen Mischkristallbildung als auch wegen ihrer häufig beachtlichen Adsorptionseigenschaften[1, 14, 20, 24] ungeeignet. Als Austausch-Ion kommt für Barium das Sulfat-Ion und für Strontium das Carbonat-Ion in Betracht. Der Austauschlösung muß so viel Oxalat zugesetzt werden, daß das Calciumoxalat nicht zur Umwandlung gelangt.

Tabelle 3. *Quotienten der Löslichkeitsprodukte* (Q_L)

Für den Fällungsaustausch der:	Q_L	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
Oxalate nach dem Carbonat	$\frac{L_{MeC_2O_4}}{L_{MeCO_3}} = 10^x$ $\begin{cases} 10^x \\ x \end{cases}$	0,23 — 0,64	38 1,58	23 1,36
Oxalate nach dem Sulfat	$\frac{L_{MeC_2O_4}}{L_{MeSO_4}} = 10^x$ $\begin{cases} 10^x \\ x \end{cases}$	$3{,}3 \cdot 10^{-5}$ — 4,48	0,15 — 0,82	1600 3,2

Für den Fällungsaustausch der Oxalate nach dem Carbonat mit Oxalat-Carbonat-Lösung haben nach Tab. 3 folgende Exponenten (x) der Quotienten der jeweiligen Löslichkeitsprodukte (Q_L) Geltung:

für	Ca	Ba	Sr
x:	— 0,64	1,36	1,58

Setzt man das Verhältnis der Oxalat-Ionenkonzentration zur Carbonat-Ionenkonzentration der Austauschlösung, welches wir mit Q_C bezeichnen wollen, gleich 10^y, so ist klar, daß y alle Werte zwischen — 0,64 und 1,36 bzw. 1,58 annehmen kann.

$$\frac{[C_2O_4^{2-}]}{[CO_3^{2-}]} = Q_C = 10^y$$

$$-0{,}64 < y < 1{,}36 \text{ bzw. } 1{,}58.$$

Das bedeutet, daß sowohl Strontiumoxalat bei Abwesenheit von Barium (Differenz der x-Werte = 2,22) als auch Bariumoxalat bei Abwesenheit von Strontium (Differenz der x-Werte = 2,00) in einem Gemisch mit Calciumoxalat selektiv in das Carbonat umgewandelt werden kann. Ebenso wird verständlich, daß eine Trennung des Strontiums von Barium (Differenz der x-Werte = 0,22) äußerst schwierig ist, so daß in diesem Falle Barium am besten vorher entfernt wird. Eine gemeinsame Umwandlung des Barium- und Strontiumoxalates in das Carbonat führt

wegen einer möglichen Mischkristallbildung auch über eine weitere Abtrennung nicht zum Ziel. Eine selektive Umwandlung des Bariumoxalates neben Strontium- und Calciumoxalat gelingt nur mit einem Fällungsaustausch nach dem Sulfat.

Während der Austauschreaktion steigt der Wert von y an. Daher muß Sorge getragen werden, daß die obere Grenze des y, in unserem Falle also 1,36 bzw. 1,58, die Gleichgewichtslage, nicht erreicht wird, da sonst die vollständige Umwandlung in Frage gestellt ist.

Für den Fällungsaustausch der Oxalate nach dem Sulfat mit Oxalat-Sulfat-Lösung gelten die x-Werte:

	Ca	Sr	Ba
x:	— 4,48	— 0,82	3,20

Sicherlich sind die Intervalle für den dekadischen Exponenten (z) des Verhältnisses der zum Austausch angewandten Anionen ($10^z = Q_C = [C_2O_4^{2-}] : [SO_4^{2-}]$) verblüffend groß. Doch ist der Absolutwert von Q_L für Strontium so klein, daß er kaum unterboten werden kann, d. h., daß ein Fällungsaustausch des Oxalatgemisches nach dem Sulfat selektiv nur für Barium möglich ist.

Schließlich muß erwähnt werden, daß ähnliche Austauschreaktionen (stagnierender Fällungsaustausch) in der Literatur wohl zahlreich beschrieben und kritisiert, jedoch ihre Fehlerquellen nicht vollständig erkannt wurden[10, 12]. Viel zu wenig Beachtung wurde z. B. der Mischkristallbildung[2, 9, 13, 14, 21, 22] geschenkt, die immer dann zu befürchten ist, wenn Barium und Strontium gemeinsam als Sulfat oder Carbonat gefällt werden. Es überrascht nicht, daß im Falle einer Oxalatfällung dieser Übelstand nicht eintritt, kristallisieren doch die Oxalate des Bariums und Strontiums nach verschiedenen Systemen. Zwischen Strontium und Calcium sind Mischkristalle weit seltener[2, 9, 13, 14, 21, 22]. Weiter wurde bei vielen Arbeiten verabsäumt, der Austauschlösung ein Salz mit dem gleichen Anion, das im Niederschlag schon enthalten ist, zuzusetzen. In diesem Falle kann nach dem oben Ausgeführten der Fällungsaustausch weiter als beabsichtigt fortschreiten und sogar zur vollständigen Umwandlung aller Salze führen (vgl. Gl 11—14).

III. Anwendung auf die Strontium-Calcium-Trennung

Nach dem vorhin Gesagten müßte das zum Austausch der Oxalate des Strontiums und Calciums angewandte Reagens für den selektiven Austausch des Strontiums nach dem Carbonat ein Konzentrationverhältnis (Q_C) der Oxalat- zu den Carbonat-Ionen $> 0{,}23$ und < 38 besitzen. Da jedoch die Umwandlung wegen der größeren Reaktionsgeschwindigkeit bei Siedehitze durchgeführt wurde und durch die Temperaturerhöhung eine Verschiebung bei den Carbonaten zu kleineren und

Tabelle 4. *Anwendung des Fällungsaustausches zur indirekten Trennung des Calciums von Strontium*

Niederschlag $\left\{\begin{matrix}CaC_2O_4\\SrC_2O_4\end{matrix}\right. + CO_3^{2-}/C_2O_4^{2-} \rightarrow \left\{\begin{matrix}CaC_2O_4\\SrCO_3 + C_2O_4^{2-}\text{ (in Lösung)}\end{matrix}\right.$

Nr.	ml Verbrauch an 0,1 n $KMnO_4$-Lösung	mg Calcium		Fehler		ml Verbrauch* an 0,1 n $KMnO_4$-Lösung	mg Strontium		Fehler	
		gegeben	gefunden	in mg	in %		gegeben	gefunden	in mg	in %
24+	3,05	6,72	6,11	— 0,61	— 9,08	6,15	26,86	26,94	+ 0,08	+ 0,30
25+	3,22	6,72	6,45	— 0,27	— 4,02	6,08	26,86	26,64	— 0,22	— 0,82
26+	3,39	6,72	6,79	+ 0,07	+ 1,04	6,11	26,86	26,77	— 0,09	— 0,34
28+	6,66	13,43	13,35	— 0,08	— 0,60	6,16	26,86	26,99	+ 0,13	+ 0,48
29+	6,63	13,43	13,29	— 0,14	— 1,04	6,09	26,86	26,68	— 0,18	— 0,67
32°	2,58	13,43	5,17	— 8,26	— 61,50	19,37	67,15	84,87	+ 17,72	+ 26,39
33°	2,19	13,43	4,39	— 9,04	— 67,31	19,64	67,15	86,05	+ 18,90	+ 28,15
48×	14,48	29,08	29,02	— 0,06	— 0,21	10,94	47,85	47,93	+ 0,08	+ 0,17
49×	§	8,01	§	§	§	10,50	46,01	46,01	± 0,00	± 0,00

* Gefunden als Differenzwert (Doppeltitration) von Verbrauch der ausgetauschten Lösung und dem Leerwert der Austauschlösung (lag etwa in der gleichen Größenordnung).

\+ Der Austausch wurde bei Zimmertemperatur mit 0,1 n $K_2C_2O_4$-0,4 n K_2CO_3-Lösung vorgenommen ($Qc = 0{,}25$).

° Der Austausch wurde bei etwa 90° C mit 0,1 n $K_2C_2O_4$-0,4 n K_2CO_3-Lösung vorgenommen; wegen des zu kleinen Qc ergeben sich Überwerte zufolge Mitumwandlung von Teilen an Calcium ($Qc = 0{,}25$).

× Der Austausch wurde bei etwa 90° C mit 0,1 n $K_2C_2O_4$-0,2 n K_2CO_3-Lösung vorgenommen ($Qc = 0{,}5$).

§ Calcium wurde nicht bestimmt.

bei den Oxalaten zu größeren Werten des Löslichkeitsproduktes führt, mußte auch Q_C auf 0,5 erhöht werden, so daß die Normalität der Austauschlösung an Carbonat 0,2 und an Oxalat 0,1 betrug. So verläuft der Fällungsaustausch viel rascher und verbürgt dadurch günstigere Ergebnisse. Beleganalysen sind in Tab. 4 (S. 23) zusammengestellt.

IV. Die Abtrennung des Bariums durch Nachfällung

Die Abtrennung des Bariums kann aus zwei Gründen nicht in analoger Form zur Strontium-Calciumtrennung durch Überführung des Bariumoxalates in das Sulfat durchgeführt werden. Die erste Ursache liegt in der allzu großen Löslichkeit des Bariumoxalates, die schon bei der Oxalatfällung zu relativ großen Verlusten an Barium führt. Eine von T. Matsumoto[16] empfohlene Arbeitsbedingung, durch die eine quantitative Fällung des Bariumoxalates gelingt, konnte bei Anwesenheit nennenswerter Mengen an Strontium und Calcium, die bei unseren Untersuchungen unerläßlich ist, wegen Bildung von Konzentrationsniederschlägen an Erdalkalichloriden nicht eingehalten werden.

Das zweite Hindernis stellte die (gegenüber dem Fällungsaustausch nach dem Carbonat) bei Zimmertemperatur noch viel geringere Umwandlungsgeschwindigkeit in das Sulfat dar, die auch hier ein Arbeiten

Tabelle 5. *Erfassung der Begleit-Ionen bei vollständigem Austausch des Bariumoxalats nach Bariumsulfat*

Nr.	ml Verbrauch an 0,1 n $KMnO_4$-Lösung	mg Calcium bzw. Strontium		Fehler		Nach vorheriger Umsetzung von mg Barium
		gegeben	gefunden	in mg	in %	
51	24,27	106,1 Sr	106,3	+ 0,2	+ 0,19	91,9
89	6,67	13,43 Ca	13,37	— 0,06	— 0,45	118,5
90	6,71	13,43 Ca	13,45	+ 0,02	+ 0,15	118,5
91	15,25	67,15 Sr	66,82	— 0,33	— 0,49	118,5
92	15,20	67,15 Sr	66,61	— 0,54	— 0,80	118,5

Tabelle 6. *Die Trennung des Bariums vom Strontium durch Sulfatnachfällung*

$$\left.\begin{matrix}BaC_2O_4\\SrC_2O_4\end{matrix}\right\} + SO_4^{2-} \rightarrow C_2O_4^{2-} + \left\{\begin{matrix}BaSO_4\\SrC_2O_4 \rightarrow SrCO_3 + CO\end{matrix}\right.$$

Nr.	mg Barium		Fehler		mg Strontium		Fehler	
	gegeben	gefunden*	in mg	in %	gegeben	gefunden*	in mg	in %
61	302,5	301,1	— 1,4	— 0,46	29,6	30,0	+ 0,4	+ 1,35
62	100,7	99,7	— 1,0	— 0,99	100,3	100,4	+ 0,1	+ 0,10
63	31,3	31,3	± 0,0	± 0,00	299,2	299,0	— 0,2	— 0,07
64	11,4	10,7	— 0,7	— 6,14	1001,2	1002,0	+ 0,8	+ 0,08
69	306,4	306,9	+ 0,5	+ 0,16	29,0	28,4	— 0,6	— 2,07
70	102,4	102,0	— 0,4	— 0,39	95,9	95,8	— 0,1	— 0,10
71	29,4	29,8	+ 0,4	+ 1,36	303,7	303,9	+ 0,2	+ 0,07

* Barium wurde als $BaSO_4$ bestimmt, Strontium aus der Differenz ($BaSO_4$ + $SrCO_3$) — $BaSO_4$.

bei Siedehitze erforderte. Wegen der Änderung der Löslichkeitsprodukte mit der Temperatur wurde eine an Oxalat-Ion 0,1 n, an Sulfat-Ion 0,3 n Austauschlösung ($Q_C = 0{,}33$) angewandt. Tab. 5 zeigt, daß diese Lösung eine selektive Umwandlung des Bariumoxalates nach dem Sulfat vollständig ermöglicht ohne Strontium und Calcium mitzuerfassen, so daß diese Elemente ohne Pluswert richtig erhalten werden konnten.

Filtriert man nun die erhaltene Oxalatfällung nicht und versetzt diese Lösung mit dem Austauschreagens, so kann man auf diese Weise auch jene Bariummenge erfassen, die zufolge des großen Löslichkeitsproduktes sonst verloren gegangen wäre, und so auch vom Barium genaue Werte erhalten. Hierdurch wurde auch eine Mischkristallbildung zwischen Barium- und Strontiumsulfat verhindert. Wegen des hohen Q_L-Wertes von Barium (vgl. Tab. 3) ist eine Störung des quantitativen Austausches des Bariumoxalates nach dem Sulfat durch den in der Lösung vorliegenden Überschuß an Oxalat-Ion (herrührend von der Oxalatfällung) nicht zu befürchten. Zu bemerken ist nur — und hierin liegt das Wesentliche —, daß die Nachfällung

Tabelle 7. *Barium-Strontium-Calcium-Trennung durch Nachfällung und Fällungsaustausch*

$$BaC_2O_4 + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4 + C_2O_4^{2-}; \quad \begin{matrix} CaC_2O_4 \\ SrC_2O_4 \end{matrix} \Big\} + CO_3^{2-} \rightarrow C_2O_4^{2-} \text{ (in Lösung)} + \begin{Bmatrix} CaC_2O_4 \\ SrCO_3 \end{Bmatrix}$$

Nr.	g Barium (best. als $BaSO_4$)		Fehler		ml Verbrauch* an 0,1 n $KMnO_4$-Lösung	g Strontium		Fehler		ml Verbrauch an 0,1 n $KMnO_4$-Lösung	g Calcium		Fehler	
	gegeben	gefunden	in mg	in %		gegeben	gefunden	in mg	in %		gegeben	gefunden	in mg	in %
73	1,0263	1,0278	+ 1,5	+ 0,14	2,40	0,0111	0,0105	— 0,6	— 5,41	14,33+	0,2883	0,2871	— 1,2	— 0,42
74	0,9993	0,9991	— 0,2	— 0,02	2,15	0,0101	0,0094	— 0,7	— 6,93	14,82+	0,2992	0,2969	— 2,3	— 0,77
75	0,0995	0,1000	+ 0,5	+ 0,50	23,21	0,1029	0,1017	— 1,2	— 1,17	17,58+	0,3508	0,3503	— 0,5	— 0,14
76	0,1003	0,0996	— 0,7	— 0,70	23,07	0,1023	0,1011	— 1,2	— 1,17	14,60+	0,2940	0,2926	— 1,4	— 0,47
77	0,0101	0,0097	— 0,4	—3,96×	22,84+	0,0061	1,0006	— 5,5	— 0,56	15,49+	0,3131	0,3104	— 2,7	— 0,86
78	0,0129	0,0125	— 0,4	—3,10×	22,05+	0,9646	0,9660	+ 1,4	+ 0,15	15,23+	0,3082	0,3052	— 3,0	— 0,97

* gefunden als Differenzwert (Doppeltitration) von Verbrauch der ausgetauschten Lösung und dem Leerwert der Austauschlösung (lag etwa in der gleichen Größenordnung).

\+ Bestimmung in $^1/_{10}$ der Probe.

× Bedingt durch Wägefehler, vgl. die genauere maßanalytische Bestimmung des Bariumsulfats nach Aufschluß mit Natriummetaphosphat[4].

keineswegs unmittelbar nach der Oxalatfällung durchgeführt werden kann. Die Oxalate, insbesondere das Strontium- oxalat, benötigen einige Zeit zum quantitativen Ausfallen und daher kann eine vorzeitige Nachfällung mit Sulfat-Ion durch Mischkristallbildung zwischen Barium- und Strontiumsulfat die Analysenwerte merklich beeinflussen. Wartet man aber 4 Std mit der Nachfällung zu, dann sind die Werte zufriedenstellend.

An Hand einiger Trennungen von Barium und Strontium bzw. von Barium, Strontium und Calcium läßt sich die Exaktheit der Methode ersehen (siehe Tab. 6 und 7, S. 24 u. 25).

Im weiteren Arbeitsgang muß der Niederschlag von Bariumsulfat, Strontiumoxalat und Calciumoxalat mäßig geglüht werden (600—800° C), da sonst das Bariumsulfat beim folgenden Behandeln mit verdünnter Salzsäure teilweise in Lösung gehen würde. Durch diesen Vorgang werden die Oxalate in Carbonate (bzw. Oxyde) übergeführt, so daß ihre Herauslösung durch Salzsäure leicht erfolgen kann. Nach Filtration des Bariumsulfats, welches nach sorgfältigem Waschen und Glühen als solches bestimmt wird, kann man nunmehr nach neuerlicher Fällung des verbleibenden Calciums und Strontiums als Oxalat diese durch Fällungsaustausch nach dem Carbonat trennen.

Enthält die Probe außer den Erdalkalien noch Magnesium, so stört dieses die Bestimmung keinesfalls, da die gegebenenfalls verunreinigten Oxalate ohnehin umgefällt werden müssen.

V. Arbeitsvorschrift

Die 100 ml betragende saure Lösung der Erdalkali-Ionen wird mit 2 g Ammoniumoxalat versetzt und die Fällung bei Wasserbadtemperatur durch Zugabe von verdünntem Ammoniak bis zum Farbumschlag von Methylrot vorgenommen. Nach 4 Std erfolgt die Fällung des Bariums bei Siedehitze mit einer Lösung von etwa 5 g Ammoniumsulfat in möglichst wenig Wasser. Die Probe muß etwa $\frac{1}{2}$ Std auf dem Wasserbad belassen werden, damit sich das bereits ausgefallene Bariumoxalat in das Sulfat umwandelt. Rühren beschleunigt die Umsetzung. Man läßt nun mindestens 6 Std — am besten über Nacht — absitzen. Der Niederschlag wird durch einen Sintertiegel filtriert und bei 600° C geglüht. Diese Temperatur soll nur nach und nach erreicht werden, um durch die entstehende Gasentwicklung keine Verluste zu erhalten. Das so gebildete Strontium-, Calcium- und u. U. Magnesiumcarbonat wird mit wenig 2 n Salzsäure herausgelöst und das Bariumsulfat nach erneutem Glühen bei 800° C ausgewogen. Die Bestimmung kleiner, mit der Waage nicht genau genug erfaßbarer Mengen an Bariumsulfat kann auch nach Aufschluß mit Natriummetaphosphat maßanalytisch erfolgen[4].

Das saure Filtrat wird abermals mit 2 g festem Ammoniumoxalat versetzt und wie bereits beschrieben mit Ammoniak gefällt. Nach vierstündigem Absitzen in der Kälte werden die ausgeschiedenen Oxalate am besten mit einem Makrofilterstäbchen abfiltriert und mit 1%iger Ammoniumoxalatlösung und schließlich mit 10 ml Wasser gewaschen. Der im Becherglas verbleibende Rückstand wird mit einer genügenden (für 0,1 g Strontium genügen 20,00 ml) Menge Austauschlösung (0,1 n an Kaliumoxalat und 0,2 n an Kaliumcarbonat) $\frac{1}{2}$ Std auf dem Wasserbad

behandelt, durch dasselbe Filterstäbchen abgesaugt und das Filtrat samt Waschwasser nach Zusatz von 4 ml Schwefelsäure (1 : 4) (Vorsicht vor Substanzverlusten durch Spritzen!) mit 0,1 n bzw. 0,01 n Kaliumpermanganatlösung titriert. Der Fällungsaustausch wird einmal wiederholt und darf bei richtigem Arbeiten beim zweiten Mal nur geringfügige Abweichungen vom Leerwert der Austauschlösung bei gleichen Titrationsbedingungen zeigen[5]. Eine gleiche Menge Austauschlösung wird unter gleichen Bedingungen (Endvolumen, Säurekonzentration, Temperatur) titriert (Doppeltitration)[3]. Die Differenz der Verbrauche entspricht dem wahren Strontiumgehalt.

Das Calciumoxalat wird mit 4 ml Schwefelsäure (1 : 4) und etwas Wasser gelöst und wieder durch dasselbe Filterstäbchen (das Stäbchen verblieb immer im Becherglas) abgesaugt. Die Titration wird sofort mit eingestellter Kaliumpermanganatlösung vorgenommen.

Zusammenfassung

Die Grundlagen des Fällungsaustausches im abgeschlossenen System wurden theoretisch klargestellt und das Kriterium für die Richtung des Reaktionsablaufes gegeben. Am Beispiel einer quantitativen Trennung der Erdalkali-Ionen konnte die Brauchbarkeit des Verfahrens als analytische Methode gezeigt werden.

Die Erdalkali-Ionen werden als Oxalate gefällt. Ohne Filtration wird nun das Bariumoxalat durch Zugabe von Ammoniumsulfatlösung in das Bariumsulfat umgewandelt. Nach Filtration, Glühen und Trennung mit verdünnter Salzsäure wird die Oxalatfällung wiederholt. Der Niederschlag wird nach dem Filtrieren dem Fällungsaustausch mit 0,1 n Kaliumoxalat-0,2 n Kaliumcarbonatlösung unterworfen, wobei Strontiumoxalat in Strontiumcarbonat umgewandelt wird, während Calciumoxalat unverändert bleibt. Die Bestimmung des Bariums kann gravimetrisch oder maßanalytisch vorgenommen werden, die Bestimmung des Strontiums und Calciums erfolgt indirekt durch Titration der äquivalenten Oxalatmenge.

An diesem Beispiel der Erdalkalitrennung sollte zunächst nur die universelle Brauchbarkeit des Prinzips von Austauschreaktionen an festen Niederschlägen gezeigt werden. Eine endgültige und für alle Zwecke brauchbare Lösung des Problems der Erdalkalitrennung ist hier weder zu geben beabsichtigt noch möglich. Die Lösung kann nur, wenn überhaupt, durch Kombination dieses Prinzips mit den Errungenschaften der Komplexchemie ermöglicht werden, was jedoch einer weiteren Arbeit, die wir demnächst zu veröffentlichen beabsichtigen, vorbehalten bleiben möge.

Literatur

[1] Balarew, D.: Z. anorg. allg. Chem. **123**, 69 (1923); **168**, 154, 292 (1928); diese Z. **72**, 303 (1927); **101**, 161 (1935). — [2] Balarew, D.: diese Z. **101**, 161 (1935). — [3] Ballczo, H.: diese Z. **134**, 321 (1951). — [4] Ballczo, H., u. G. Doppler: Mikrochim. Acta **1954**, 403; vgl. diese Z. **145**, 203 (1955). — [5] Vgl. H. Ballczo, u. O. Kaufmann: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **38**, 237 (1951); vgl. diese Z. **136**,

213 (1952). — [6] Ballczo, H., u. G. Mondl: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **36/37**, 997 (1951); **39**, 247 (1952); vgl. diese Z. **134**, 393 (1951/52); **139**, 235 (1953). — [7] Ballczo, H., u. H. Muthenthaller: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **39**, 152 (1952); vgl. diese Z. **139**, 451 (1953). — [8] Clarke, B. L., u. H. W. Hermance: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **9**, 292 (1937); **10**, 591 (1938); vgl. diese Z. **115**, 429 (1938/39). — [9] Cork, J. M., u. S. L. Gerhard: Amer. Mineralogist **16**, 71 (1931). — [10] Duval, Cl., u. T. Dupuis: Bull. Soc. chim. France [5] **16**, 567 (1949). — [11] Flaschka, H.: Österr. Chemiker-Ztg. **54**, 234 (1953); vgl. diese Z. **143**, 201 (1954). — [12] Fresenius, R., u. G. Jander: Handb. d. analyt. Chemie III, Quant. Analyse, Bd. IIa: Elemente der zweiten Hauptgruppe. Berlin: Springer 1940. — [13] Grahmann, W., N. Jb. Miner. **1920**, 6. — [14] Hahn, O., F. Strassmann u. W. Seelmann-Eggebert: Z. Naturforsch. **1**, 545 (1946). — [15] Kolthoff, I. M.: Die Maßanalyse, 2. Aufl., Bd. 1, S. 13. Berlin: Springer 1951. — [16] Matsumoto, T.: Bull. chem. Soc. Japan **25**, 361 (1952); vgl. diese Z. **140**, 377 (1953). — [17] Noll, W.: Z. anorg. allg. Chem. **199**, 193 (1931); vgl. diese Z. **95**, 179 (1933). — [18] Přibil, R., u. L. Fiala: Chem. Listy **46**, 331 (1952); vgl. diese Z. **138**, 438 (1953). — [19] Rawson, S. G.: J. Soc. chem. Ind. **16**, 113 (1897); vgl. diese Z. **46**, 178 (1907). — [20] Richards, Th. W.: Z. anorg. allg. Chem. **23**, 383 (1900); vgl. diese Z. **41**, 50 (1902). — [21] Rumpf, E.: Z. physik. Chem. B **7**, 148 (1930). — [22] Sandonnini, C.: Gazz. chim. ital. **44**, I, 342 (1914). — [23] Sansoni, B.: Angew. Chem. **66**, 330 (1954). — [24] Stagno-d'Alcontres, G.: Gazz. chim. ital. **79**, 609 (1949); durch Chem. Zbl. **121**, I, 1013 (1950). — [25] Willard, H. H., u. E. W. Goodspeed: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **8**, 414 (1936).

Univ.-Dozent Dr. H. Ballczo, Wien IX, Währingerstr. 38 (II. Chem. Institut)

Central Salt Research Institute, Bhavnagar, India

Catalysis of Hydrogen Peroxide — Hydriodic Acid Reaction by Tungstate Ions

By

B. K. Shukla and J. V. S. Ramanjaneyulu

(Eingegangen am 12. Januar 1956)

The reaction between hydrogen peroxide and hydriodic acid has been used in the iodimetric estimation of peroxide. The slowness of the reaction is a disadvantage. But it can be accelerated by the use of large concentration of hydrogen ions and iodide. In the Kingzett's[2] method, 10 ml. of hydrogen peroxide (of about 2 volume strength) are added to a mixture of 200 ml. sulphuric acid (2 N) and 20 ml. potassium iodide (10% w/v). The mixture is allowed to stand for 15 min and the iodine liberated is titrated with standard sodium thiosulphate. Kolthoff[3] recommended the addition of 3 drops of 20% ammonium molybdate solution as a catalyst which renders the reaction almost instantaneous, under the prescribed conditions, but it was reported[4] that the atmospheric oxidation of hydriodic acid is also accelerated. According to a method de-

scribed by GRIFFIN[1], 3 g. of commercial hydrogen peroxide are diluted to 250 ml. 25 ml. are treated with 8 ml. of sulphuric acid (6 N) and 3 g. of potassium iodide with 3 drops of 1 N ammonium molybdate. The liberated iodine is titrated with standard sodium thiosulphate. The authors have found that in such large excess of potassium iodide as the one used in the GRIFFIN's method the reaction can go to completion almost immediately without a catalyst.

The authors have found that sodium tungstate exerts a fairly good catalytic action on this reaction and hence can be used for the estimation of hydrogen peroxide iodimetrically. Several estimations of hydrogen peroxide under varying concentrations of acid, iodide and catalyst were conducted. The Table 1 shows comparatively the overall acid and iodide concentration used in various methods for the estimation of hydrogen peroxide.

Table 1

Name of the method	Overall concentration		Time for the completion of reaction in minutes
	Acid	Iodide	
1) KINGZETT's method	1.74 N	0.0524 N	15
2) KOLTHOFF's method with 3 drops of 20% of amm. molybdate	1.74 N	0.0524 N	Instantaneous
3) GRIFFIN's method	1.12 N	0.4157 N	Immediate
4) Authors' method	0.36 N	0.0602 N	15

It may be seen from the above table that in the presence of a large excess of acid, the reaction can be made to go to completion in a short time, but there is always the danger of the autoxidation of hydriodic acid by the oxygen of the air.

The authors have carried out the same reaction at a low concentration of acid using a catalyst, thus eliminating any danger of autoxidation, and the reaction can be carried out in air.

The Table 2 (p. 30) demonstrates the catalytic action of the tungstate ions on the hydrogen peroxide-hydriodic acid reaction.

The authors have carried out a number of estimations of hydrogen peroxide using this catalysed reaction under varying concentrations of acid, iodide and catalyst. From their experience the following procedure is recommended.

Hydrogen peroxide commercially available (20 vol.) is diluted to about 2 vol. strength. 5 ml. of this solution are gradually added to 45 ml. of a mixture of 5 ml. sulphuric acid (4 N), 10 ml. of KI (5% w/v), 3 drops of sodium tungstate (20%) and distilled water, contained in a flask. The flask is stoppered and allowed to stand for 15 min and the liberated iodine is titrated with standard sodium thiosulphate (0.1 N) using starch as indicator.

Table 2

5 ml. of H_2O_2 (2 vol.) + 5 ml. of H_2SO_4 (3.6 N) + 10 ml of KI (5% w/v) + water to make up to 50 ml. The liberated iodine is titrated with standard sodium thiosulpate using starch as indicator

Amount of peroxide taken in ml. of hypo (0.0947 N) = 14.65

Time in minutes	Amount of peroxide reacted in ml. of hypo	
	Blank (without catalyst)	With 3 drops of 20% sodium tungstate
5	8.15	13.8
10	10.9	14.5
15	12.15	14.65
20	12.70	14.65
25	13.00	14.65
30	13.20	14.65

It has also been found that the results obtained by this method are not vitiated by the presence of such organic substances as salicylic acid, glycerol and boric acid which are usually added to commercial hydrogen peroxide as stabilisers.

It may also be mentioned that sodium vanadate, ferrous and ferric iron have also pronounced catalytic action on this reaction. Further study of these catalysed reactions to utilise them in the estimation of either the peroxide or the iodide is in progress.

The authors wish to thank Dr. Mata Prasad, D. Sc., F. R. I. C., F. N. I., for his encouragement and interest in this work.

Summary

The reaction between hydrogen peroxide and hydriodic acid has been used in the iodimetric estimation of peroxide by catalysing the reaction with 3 drops of 20% solution of sodium tungstate. The presence of preservatives, such as salicylic acid, boric acid and glycerol, does not interfere in the method. Sodium vanadate, ferric and ferrous iron also have a pronounced catalytic action on this reaction.

References

[1] Griffin, C. W.: Inorganic Quantitative Analysis. The Blakiston Company Inc. New York. 2nd Edition (1954), page 239. — [2] Kingzett, C. T.: J. chem. Soc. (London) **1880**, 792. — [3] Kolthoff, I. M.: Pharmac. Weekbl. **56**, 949 (1919); cf. Z. analyt. Chem. **60**, 401 (1921). — [4] Mitchell, A. D.: Sutton's Volumetric Analysis, J. A. Churchill Ltd., London (1935), page 248.

J. V. S. Ramanjaneyulu, M. Sc., D. Sc., A. R. I. C. (London). Senior Scientific Officer & Head of Division of Inorganic Chemistry, Waghawadi Road, Bhavnagar, Saurashtra, India

Central Salt Research Institute, Bhavnagar, India

Inorganic Complexes in Volumetric Analysis — Part I. Use of Ferric Oxalate Complex in the Estimation of Iodide

By

J. V. S. Ramanjaneyulu and B. K. Shukla

(Eingegangen am 12. Januar 1956)

The formation of inorganic complexes in solution has been made use of both in the qualitative and quantitative analysis. Chemical literature affords numerous instances in which this phenomenon of complex formation has been used in analytical chemistry both in the formulation of analytical procedures as well as in the separation of elements or in the formation of coloured compounds used as indicators. This paper describes the use of ferric oxalate complex in the formulation of a new method for the estimation of iodides.

Ferric iron forms a complex with oxalate ions of the composition $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$. The ferric oxalate complex is fairly stable and does not show any of the reactions of the ferric ions, since the ferric ions are bound up in the form of complex anions. A study of the decomposition of this complex under varying concentrations of hydrogen, oxalate and iodide ions was made with a view to arrive at the optimum conditions for the stability of the complex which may be used for the estimation of iodides. It is found that the amount of oxalate required is about at least five times the quantity of ferric iron for the formation of a stable complex. It is also found that the overall acidity of the solution should not exceed 0.2 N, with an overall concentration of 0.025 N iodide. Under these conditions there is no liberation of iodine for 10 to 15 min.

We have made use of the stability of the ferric oxalate complex in the formulation of a new method for the estimation of iodide, using chromic acid-hydriodic acid reaction. Kolthoff[1] has shown that the reaction between chromic acid and hydriodic acid is slow in low concentrations (0.01 to 0.001 N). Viswanatham and Gopala Rao[2] have shown that oxalate ions exert excellent catalytic action on this reaction. This reaction is stoichiometric with respect to both the chromate and the iodide and hence iodine is quantitatively liberated if dichromate is taken in excess. The excess of dichromate is reduced by a slight excess of ferrous ammonium sulphate. The ferric iron formed is then complexed by the addition of sufficient sodium oxalate. A small quantity of potassium

iodide is then added to bring iodine into solution and to give good starch-iodide blue colour. The iodine is then titrated with standard sodium thiosulphate. The results were compared with standard iodate method.

Several estimations of iodide ranging from 0.1 to 0.001 N have been carried out. The results obtained with a solution of about 0.01N potassium iodide are recorded in the Table 1.

Table 1

x ml. of KI + 5 ml. $K_2Cr_2O_7$ solution (0.1 N) + 3 ml. H_2SO_4 (4 N) + 2 ml. $Na_2C_2O_4$ solution (0.1 N). The mixture is allowed to stand for 10 min, after adding water to make up the total volume of the liquid to 60 ml. (including the reactants to be added later). Add 5 ml. ferrous ammonium sulphate solution (0.1 N) + 20 ml. $Na_2S_2O_4$ solution (0.1 N) + 5 ml. KI solution (0.25 N). The free iodine is titrated against standard thisulphate

mg. of iodine found by Authors' method	mg. of iodine found by standard iodate method
50.90	50.88
40.60	40.45
30.47	30.46
20.30	20.25
10.15	10.13

The above reaction was carried out in the presence of varying amounts of sodium chloride ranging from 1 to 10 g. It has been noticed by us that at higher concentrations of iodide, there was no interference. However, at very low concentrations of iodide, slightly higher values were obtained, while the blank without any iodide but with 10 g. of sodium chloride did not show any free iodine. The excess liberation of iodine encountered at low concentrations of iodide solutions may be attributed to the oxidation of hydrochloric acid by the chromic acid, induced by the primary reaction between hydriodic acid and chromic acid. We have found that if sulphuric acid is replaced by 10 ml. of acetic acid (4 N), no interference was observed and the values obtained were in excellent agreement with those obtained by the standard iodate method.

A number of estimations of iodide in iodized salt have been carried out by this method and, in all cases, concordant results have been obtained. Iodized salts containing 1 part of iodine in 4000 parts of sodium chloride to 1 part of iodine to 16000 parts of sodium chloride have been analysed by this method.

The following procedure is recommended for the estimation of iodide in iodized salt:

5 to 10 g. of iodized salt are weighed accurately into an Erlenmeyer flask and dissolved in 50 ml. of water. 5 ml. of potassium dichromate solution (0.01 N), 10 ml. of acetic acid (4 N) and 2 ml. of sodium oxalate solution (0.1 N) are added, and the

reaction mixture is set aside in the stoppered flask for 10 to 15 min. At the end of the period, 6 ml. of ferrous ammonium sulphate solution (0.01 N) are added followed by a few ml. of potassium iodide solution (0.1 N) and the free iodine is titrated with standard sodium thiosulphate solution (0.002 N) which gives the amount of iodide present in the iodized salt. The addition of sodium oxalate solution is not necessary at the second stage, as the amount initially added is sufficient both to catalyse the reaction as well as to provide enough oxalate for the formation of the ferric oxalate complex. A little more ferrous iron is added to make sure that all the dichromate is completely reduced.

Investigations are in progress to see whether this method could be used as a colorimetric method for the estimation of iodide in iodized salt containing iodide in much greater dilutions than those mentioned above.

The authors wish to thank Dr. Mata Prasad, D. Sc. F. R. I. C., F. N. I., formerly Director, Central Salt Research Institute, Bhavnagar, for his kind interest in the work.

Summary

The decomposition of ferric oxalate complex under varying concentrations of iodide, acid and oxalate has been studied and has been used in the estimation of iodide. Iodine is quantitatively liberated from iodide in acid solution by dichromate used in excess, which is then reduced by ferrous ammonium sulphate, also used in excess. The ferric iron formed in solution is complexed with oxalate ions and hence does not interfere with the titration of the liberated iodine against standard sodium thiosulphate. Oxalate ions also catalyse the chromic acid-hydriodic acid reaction which is slow at low concentrations of dichromate and iodide. This method has been successfully applied for the estimation of iodide in iodized salt.

References

[1] Kolthoff, I. M.: Z. analyt. Chem. **59**, 404 (1920). Volumetric Analysis. J. Wiley & Sons (1929). page 369. — [2] Viswanatham, C. R., and G. Gopala Rao: Current Sci. **11**, 102 (1942).

J. V. S. Ramanjaneyulu, M. Sc., D. Sc., A. R. I. C. (London). Senior Scientific Officer & Head of Division of Inorganic Chemistry, Waghawadi Road, Bhavnagar, Saurashtra, India

Central Salt Research Institute, Bhavnagar, India

Inorganic Complexes in Volumetric Analysis — Part II
Use of Ferric Phosphate Complex in the Estimation of Iodide

By

J. V. S. Ramanjaneyulu and B. K. Shukla

(Eingegangen am 12. Januar 1956)

In Part I of this series was described the formulation of a new method of estimation of iodide, using ferric oxalate complex. In this paper it is shown that ferric phosphate complex could be successfully used in place of the ferric oxalate complex in the above method with excellent results.

The addition of phosphoric acid to a solution of ferric chloride results in the formation of a complex and when the amount of the acid added is equivalent to the amount of ferric iron present, the formation of the complex, trichloro phosphato ferric acid, $[Cl_3FePO_4]H_3$ results. Further addition of the acid to the solution results in the replacement of the three chlorine atoms in the complex by another phosphato group resulting in the formation of diphosphatoferric acid, which corresponds to the formula $[Fe(PO_4)_2]H_3 \cdot 2.5\ H_2O$[1]. The complex is said to be very stable. We have investigated the decomposition of this complex by hydriodic acid under varying concentrations of hydrogen ions, iodide and phosphoric acid to arrive at the optimum conditions for the stability of the complex. This complex has been found to be even more stable than the ferric oxalate complex and the results obtained are in excellent agreement with the theoretical ones (Table 1).

Effect of Varying the Concentration of Phosphoric Acid

Table 1

5 ml. $K_2Cr_2O_7$ solution (0.1 N) + 5 ml. H_2SO_4 (4 N) + 5 ml. ferrous ammonium sulphate solution (0.1 N) + x ml. H_3PO_4 (Sp. Gr. 1.75) + 5 ml. KI solution (0.1 N) + 2 ml. starch solution (1%) + water to make up the total volume to 100 ml.

ml. of phosphoric acid	Time taken for the first appearance of the blue colour
0.5	No colour in 60 minutes
1.0	No colour in 60 minutes
1.5	No colour in 60 minutes
2.0	No colour in 60 minutes
2.5	No colour in 60 minutes
3.0	No colour in 60 minutes

From the foregoing table it is clear that as low an amount as 1 ml. of phosphoric acid (Sp. Gr. 1.75) is more than sufficient to form a stable complex with 5 ml. of ferric iron solution (0.1 N).

Effect of Varying the Concentration of Sulphuric Acid

Table 2

5 ml. $K_2Cr_2O_7$ solution (0.1 N) + x ml. H_2SO_4 (4 N) + 5 ml. ferrous ammonium sulphate solution (0.1 N) + 1 ml. phosphoric acid (Sp. Gr. 1.75) + 2 ml. starch solution (1%) + 5 ml. KI solution (0.1 N) + water to make up the total volume to 100 ml.

ml. of sulphuric acid (4 N)	Time taken for the first appearance of the blue colour
5	No colour in 60 minutes
6	No colour in 60 minutes
7	No colour in 60 minutes
8	No colour in 60 minutes
9	No colour in 60 minutes
10	No colour in 60 minutes

It is seen from the Table 2 that the overall acid concentration may be varied between 0.2 to 0.4 N with respect to sulphuric acid. However, in actual practice, an overall concentration of 0.2 N (approximately) is recommended, as with higher iodide concentrations, the slow decomposition of the complex may take place with higher acid concentrations (Table 3).

Effect of Varying the Concentration of Potassium Iodide

Table 3

5 ml. $K_2Cr_2O_7$ solution (0.1 N) + 5 ml. H_2SO_4 (4 N) + 5 ml. ferrous ammonium sulphate solution (0.1 N) + 1 ml. phosphoric acid (Sp. Gr. 1.75) + 2 ml. starch solution (1%) + x ml. KI solution (0.1 N) + water to make up the total volume to 100 ml

ml. of potassium iodide (0.1 N)	Time taken for the first appearance of the blue colour
5	More than 60 minutes
10	More than 30 minutes
15	More than 25 minutes
20	More than 20 minutes
25	10 minutes

The results recorded in the Table 3 show that the overall iodide concentration should not exceed 0.02 N, with an overall acid concentration of 0.2 N.

We have made use of the stability of the ferric phosphate complex in the formulation of a method for the estimation of iodide already described in Part I. A few of the numerous estimations carried out by us of the iodide by this method are given in Table 4 (p. 36).

The estimation of iodide in iodized salt has also been carried out with this method by forming the ferric phosphate complex in place of the ferric oxalate complex described in Part I and results obtained are in very good agreement with the theoretical ones. It must however be mentioned that a little of oxalate has to be added to catalyse the reaction between chromic acid and hydriodic acid.

Table 4

mg. of iodine found by Authors' method	mg. of iodine found by standard iodate method
20.30	20.25
10.15	10.09
8.09	8.05
6.06	6.04
4.04	4.02
2.02	2.01

Our thanks are due to Dr. Mata Prasad, D. Sc., F. R. I. C., F. N. I., lately Director, Central Salt Research Institute, Bhavnagar, for his interest in the work.

Summary

The conditions of decomposition of ferric phosphate complex under varying concentrations of iodide, acid and the complexing agent have been studied and made use of in the formulation of a method for the estimation of iodide, using chromic acid-hydriodic acid reaction, phosphoric acid being substituted for the oxalate for binding the ferric iron in the method described in an earlier paper.

Reference

[1] Dede, L.: Z. anorg. allg. Chem. **125**, 35 (1922).

J. V. S. Ramanjaneyulu, M. Sc., D. Sc., A. R. I. C. (London). Senior Scientific Officer & Head of Division of Inorganic Chemistry, Waghawadi Road, Bhavnagar, Saurashtra, India

---

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

IV. Spezielle analytische Methoden

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Um Kupfer, Cadmium und Zink im Blei und in Blei-Zinnlegierungen zu bestimmen, bedient sich G. Delassus[1] der *Polarographie* aus ammoniakalischer Lösung (nach vorheriger Abtrennung von Pb und Sn). Schon in den kleinsten Mengen beeinträchtigen gewisse Begleitelemente die technologischen Eigenschaften des Materials, weswegen der Analytiker an einem schnellen und genauen Verfahren zur qualitativen und quantitativen Bestimmung interessiert ist. — *Arbeitsvorschrift.*

[1] Chim. analytique **37**, 241—242 (1955). Service Rech. Chim. de Gaz de France.

0,5—0,8 g Feilspäne löst man in 10 ml einer Lösung von 10% Brom in Bromwasserstoffsäure. Nach vollständiger Auflösung raucht man mit 5 ml Schwefelsäure (1,83) ab, nimmt die erkaltete Lösung mit 25 ml H_2O auf, kocht auf, läßt abkühlen, filtriert den $PbSO_4$-Niederschlag ab und wäscht mit schwach saurem Wasser aus. Zum Filtrat gibt man Natronlauge (D 1,38) in geringem Überschuß und fällt mit 25 ml 50%iger Na_2S-Lösung die Sulfide von Cu, Cd und Zn. Man kocht auf, läßt absitzen, filtriert und wäscht mit schwach alkalisch gemachtem Wasser aus. Filter und Niederschlag werden in der Hitze mit möglichst wenig Salpetersäure (1,38) zersetzt, die Papierfasern abfiltriert und ausgewaschen. Dann verkocht man die nitrosen Gase, kühlt ab und stellt mit Natronlauge p_H 7 ein. In einen 150 ml-Meßkolben bringt man die Lösung, setzt 25 ml 12 n Ammoniak, 10 g NH_4Cl, 2 ml gesätt. Na_2SO_3-Lösung und 1 ml einer frisch bereiteten, 2%igen Tyloselösung zu und füllt auf. Nachdem man die Zelle des Polarographen mit Chromschwefelsäure gereinigt, ausgespült und getrocknet hat, füllt man 10 ml der erhaltenen Lösung ein und polarographiert Cu, Cd und Zn wie üblich (Halbstufenpotentiale —0,24 V und —0,50 V für Cu, —0,81 V für Cd und —1,43 V für Zn). Luftabschluß ist nicht erforderlich. Man wertet an Hand von Vergleichslösungen geeigneter Konzentration aus, die mit Kupfersulfat, Cadmiumchlorid und Zinksulfat angesetzt werden. In weniger als 2 Std erhält man Analysenwerte mit einem relativen Fehler von 1%, selbst wenn die Gehalte noch unter 0,001% liegen. J. Suin de Boutemard

Zur Bestimmung von 0,01—0,11% Wismut in Blei- und Antimon-Bleilegierungen verwendet S. J. Fiander[1] die Fällung mit *9-Methyl-2,3,7-trihydroxy-6-fluoron* in verdünnt salpetersaurer Lösung. Man löst die Fällung in Schwefelsäure, raucht ab und bestimmt das Wismut colorimetrisch als Wismutjodokomplex. Cu, Ag, Zn in kleinen Mengen (Gehalte unter 1%) stören nicht. Gegenüber der Methode mit Thioharnstoff ist der Zeitbedarf hier geringer. Bei Wismutbestimmungen in Antimonlegierungen schließt man durch Schmelzen mit Natriumhydroxyd und $NaNO_3$ im Eisentiegel auf und entfernt das Antimon als Natriumantimonat. Zur Bi-Bestimmung in Zinn schmelzt man 10 g Probe + 10 g reines Blei mit NaOH, wägt das erhaltene Bleikorn und verwendet dieses zur Bi-Bestimmung. — *Ausführung.* In einem 250 ml-Becherglas löst man 1 g der Bleilegierung in 15 ml Wasser und 5 ml Salpetersäure (D 1,42), verdünnt, wenn alles gelöst ist, mit 100 ml Wasser, gibt 20%ige Natronlauge bis zur ersten Trübung zu und macht die Lösung durch tropfenweise Salpetersäurezugabe wieder gerade klar. Man fügt 10 ml einer gesättigten alkoholischen Reagenslösung zu, kocht auf, fügt nach 10 min wiederum 10 ml der Reagenslösung zu und filtriert die das Wismut enthaltende Fällung ab. Man wäscht das Filter mit heißem Wasser von Blei frei, spült den Niederschlag vom Filter in ein Becherglas, löst in 10 ml 25%iger warmer Schwefelsäure, dampft die Lösung ein, kühlt, gibt 50 ml Wasser, 5 ml unterphosphorige Säure und Wasser bis 100 ml Gesamtvolumen zu, versetzt mit 1,5 g Kaliumjodid, erhitzt auf 70° C, kühlt auf 20° C ab und colorimetriert bei 430 mμ. K. Brodersen

Die Analyse von binären Molybdänlegierungen ist Gegenstand einer Veröffentlichung von G. H. Bush und D. G. Higgs[2], wobei Methoden zur Bestimmung von 15 Begleitelementen, nämlich Al, B, Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Nb, Si, Ta, Ti, W, V und Zr beschrieben werden. Nach dem Lösen der zu untersuchenden Legierungen in Salz- und Salpetersäure bzw. verdünnter Schwefel- und Salpetersäure werden Cr,

[1] Analyst (London) 80, 476—478 (1955). Britannia Lead Co. Ltd., Northfleet, Kent (England).

[2] Analyst (London) 80, 536—547 (1955). Armament Res. Establ., Fort Halstead, Sevenoaks, Kent (England).

Cu, Mn, Si und V direkt in Gegenwart größerer Mengen Molybdän bestimmt. Die Bestimmung von Al, Co, Fe, Ni, Nb, Ta, Ti und Zr erfolgt nach Doppelfällung aus alkalischer Lösung. Für jedes zu bestimmende Element werden von den Verff. ausführliche Arbeitsvorschriften und die entsprechenden Beleganalysen im Original angegeben, auf das wegen der Fülle des Materials verwiesen werden muß.

H. Schmidt, Wiesbaden

Eine schnelle und genaue spektrophotometrische Methode der Nickelbestimmung in Wolframpulver durch Extraktion des Ni(II)-dimethylglyoxim-Komplexes mit Chloroform und anschließender Extraktion als Ni(II)-carbaminat-Komplex hat K. L. Rohrer[1] ausgearbeitet. — *Ausführung.* Eine Einwaage von W-Pulver mit 10 bis 50 μg Ni wird in 5 ml 30%igem Wasserstoffperoxyd zunächst kalt, später nach Abklingen der Reaktion durch Erwärmen in Lösung gebracht. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 10 ml 20%iger Ammoniumcitratlösung (durch Dimethylglyoximextraktion gereinigt) und verdünnt auf etwa 40 ml. Jetzt fügt man solange festes Hydroxylaminhydrochlorid zu, bis die Lösung schwach sauer reagiert. Ein Überschuß ist nicht schädlich. Anschließend stellt man an einem p_H-Meter den p_H-Wert 8,5 ein. Nach Zusatz von 5 ml Dimethylglyoximlösung (Lösung von 0,25 g in 50 ml abs. Alkohol auf 250 ml mit Wasser verdünnt) beobachtet man, ob die farblose Lösung orangerot wird. Dann hat eine Oxydation stattgefunden. In jedem Fall gibt man nun 10 ml Chloroform zu und extrahiert durch 1 minutenlanges heftiges Schütteln. Die Chloroformphase läßt man in einen anderen Scheidetrichter, der 25 ml Ammoniak (1 + 50) enthält ab, und wiederholt mit 5 ml Chloroform die Extraktion. Ist nun die wäßrige Lösung gefärbt, oder war sie bereits vorher gefärbt, gibt man sie in das Originalgefäß zurück, fügt Hydroxylaminhydrochlorid bis zur sauren Reaktion zu, stellt erneut auf p_H 8,5 ein und wiederholt die Extraktion mit 5 ml Chloroform. Sämtliche vereinigten Extrakte schüttelt man anschließend 1 min mit dem verd. Ammoniak. Nach Phasentrennung läßt man den Chloroformextrakt ab, schüttelt mit wenig Chloroform die wäßrige Phase nach, trennt ab, und schüttelt die gewaschenen vereinigten Extrakte 1 min lang mit 25 ml 0,5 n Salzsäure. Nach Abtrennung der wäßrigen Phase schüttelt man diese mit wenig Tetrachlorkohlenstoff, trennt wiederum sorgfältig ab, versetzt nun die wäßrige Phase mit 5 ml 20%iger Ammoniumcitratlösung (durch Carbaminat-Extraktion gereinigt) und mit soviel Ammoniak, daß sie deutlich alkalisch reagiert. Jetzt gibt man 5 ml 0,2%ige wäßrige Lösung von Natriumdiäthyldithiocarbaminat und genau 10,0 ml Isoamylalkohol zu und schüttelt 2 min lang. Nach Phasentrennung filtriert man die alkoholische Lösung durch etwas Watte in eine 10 mm-Küvette und photometriert bei 385 mμ gegen einen Chemikalienblindansatz. Die Eichkurve von 0—50 μg Ni/7 ml stellt man mit Ni-Testlösung (5 μg Ni/ml) auf. Die Nickel-Testlösungen werden genau mit 0,5 n Salzsäure auf 25 ml verdünnt, 5 ml 20%iger Ammoncitratlösung zugesetzt und wie beschrieben weiterbehandelt. Die Färbung erfüllt für den angegebenen Bereich das Lambert-Beersche Gesetz. Beleganalysen mit synthetischen Proben zeigten einen Maximalfehler von $\pm$ 1 μg Ni bei Anwesenheit von 50 μg Ni.

H. Pohl

Eisen, Stahl. *Die colorimetrische Kupferbestimmung in Stählen mit 2,2'-Dichinolyl* hat W. T. Elwell[2] nochmal[3] genau untersucht und festgestellt, daß in

[1] Analyt. Chemistry **27**, 1200—1203 (1955). Sylvania Electric Products, Inc., Towanda, Pa. (USA).

[2] Analyst (London) **80**, 508—514 (1955). Jmp. Chemic. Ind., Ltd., Billingham, Durham (England).

[3] Vgl. J. Hoste, J. Eeckhout u. J. Gillis, Anal. chim. Acta (Amsterdam) **9**, 263 (1953); vgl. diese Z. **142**, 374 (1954).

chromlegierten Stählen nur dann richtige Resultate zu erhalten sind, wenn man das Eisen vor der Extraktion des Kupferkomplexes zu Eisen(II) reduziert. Der Verf. gibt eine Arbeitsvorschrift, nach welcher Kupfergehalte von 0,001—1% in unlegierten, legierten und hochlegierten Stählen und Ferrolegierungen bestimmt werden können. Als Präzisionsmethode ist das Verfahren allerdings nur bei 0,25% nicht übersteigenden Kupfergehalten anzusehen. — *Ausführung.* 0,5 g Einwaage werden in 5 ml Salzsäure (1,18) gelöst, mit konz. Salpetersäure oxydiert und zur Trockne eingedampft. (Hochlegierte Stähle oder Ferrolegierungen werden in der für sie passenden Art gelöst, die Lösungen werden ebenfalls zur Trockne gebracht.) Man nimmt mit wenig konz. Salzsäure auf, dampft nochmals ein, bringt den Rückstand mit 20%iger Salzsäure wieder in Lösung und verdünnt ohne Rücksicht auf Wolfram- oder Molybdänniederschläge auf 25 ml. Jetzt fügt man 25 ml gesättigte schweflige Säure zu, kocht 5 min, kühlt ab, setzt 15 ml 50%ige Citronensäurelösung zu und füllt im 100 ml-Meßkolben bei 20° C zur Marke auf. Nach dem Durchmischen pipettiert man eine 10 ml-Abnahme in einen Scheidetrichter, neutralisiert mit Ammoniak gegen Lackmuspapier (p_H-Wert zwischen 5 und 6), gibt 2 ml 5%ige Natriumacetatlösung zu, verdünnt mit Wasser auf etwa 20 ml und schüttelt mit 10,0 ml 0,05%iger amylalkoholischer 2,2′-Dichinolyllösung 2 min heftig. Man läßt 5 min absitzen, trennt die Phasen und filtriert die organische durch ein trocknes Filter in eine 10 mm-Küvette. Die Messung erfolgt gegen einen Blindansatz bei 546 mμ. Die Eichkurve wird mit Kupfertestlösung unter Zusatz von hochreinem Eisen unter den gleichen Bedingungen aufgestellt. H. Pohl

Zur Abtrennung von Kupfer aus Lösungen von Eisen oder Stahl eignet sich nach H. Kitagawa und N. Shibata[1] die Ausfällung mit Natriumdithionit, die einfach und rasch erfolgt. Man versetzt eine Lösung von 1—5 g Eisen oder Stahl in 0,5 bis 1,0 n Säure mit 1 g gepulvertem Natriumdithionit und kocht 1 min.

Borbestimmung im Stahl. H. G. Short[2] vergleicht *verschiedene Bestimmungsverfahren für Bor im Stahl* und kommt zu folgenden Ergebnissen. — Die *Destillation des Bors als Methyloborat* und die *Titration von Mannitoborsäure* sind für die geringen Borgehalte im Stahl zu wenig empfindlich. Von den chemischen Verfahren kommen praktisch nur die *colorimetrischen* (*bzw. photometrischen*) in Betracht, die in den letzten Jahren weitgehend entwickelt wurden. Unter den farbbildenden Reagentien hat das *Chinalizarin* den Vorteil, daß große Mengen von Eisen(II) nicht stören, man kann also das Bor ohne Abtrennung bestimmen. Der entscheidende Nachteil ist aber, daß bei der notwendigen Schwefelsäurekonzentration (90%) die Lichtabsorption des Reagenses und des Borkomplexes sehr ähnlich sind und die Färbung nicht linear von der Borkonzentration abhängig ist. Die Grenzen des Verfahrens liegen zwischen 0,0005 und etwa 0,02% B. Die metallischen Legierungselemente stören sehr. Bei Anwesenheit von mehr als 1% Cr versagt das Verfahren. — Für geringste Bormengen ist *Curcumin* das geeignete Reagens. Hier muß von Eisen getrennt werden. Das Reagens ist besonders in Anwesenheit von Oxalsäure viel empfindlicher als Chinalizarin. Nachteile sind, daß beim notwendigen Eindampfen der mit Curcumin versetzten Lösung leicht Borverluste eintreten und daß schon sehr geringe Mengen von Neutralsalzen die Farbe stark beeinflussen. — Das in neuerer Zeit viel verwendete *Dianthrimid* hat fast die gleiche Empfindlichkeit wie Curcumin. Nachteilig ist, daß sich die volle Farbintensität nur langsam entwickelt. So ist bei Standardverfahren 1½stündiges Erhitzen auf 105° C notwendig. Kleine Temperaturunter-

[1] Jap. Analyst 4, 358—361 (1955). [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.). Hitachi Central Res. Lab.

[2] Arch. Eisenhüttenwes. 26, 209—212 (1955). Teddington, Middlesex (England).

schiede, sowie anwesende Oxydationsmittel (Fe^{III}) können beträchtliche Fehler verursachen. Die zum Lösen der Carbide zugesetzten Oxydationsmittel sind vor dem Zusetzen des Dianthrimids restlos zu beseitigen. — *Zur Entfernung von Eisen* vor der Borbestimmung kann die Elektrolyse an der Quecksilberkathode oder die Behandlung mit Ionenaustauschharz dienen. Im letzten Fall sind die Carbide zu oxydieren und darauf das 5wertig gewordene Vanadin wieder zu reduzieren. Chrom wird vom Austauscher nur unvollständig zurückgehalten. — Die *spektrographischen Verfahren* der Borbestimmung sind ebenso genau wie die chemischen Verfahren und für die Routinearbeit besser geeignet. Vergleichsproben liefert das U.S. Bureau of Standards. Schwierigkeiten kann die leichte Verdampfbarkeit des Bors ergeben. Wegen der Störungen durch Eisen ist ein Spektrograph von großem Auflösungsvermögen notwendig. Man verwendet zweckmäßig die Bor-I-linie 2496,78, die der Eisenlinie 2496,54 nahe liegt. Bei einem 4 A-Gleichstrombogen beträgt die Empfindlichkeit nur 0,001% B. Bei Verwendung des Anodenlichts kann sie bis auf 0,0006% B gebracht werden. Die Anregung der Eisenlinie 2497,80 läßt sich durch Na (Graphitelektrode mit Na_2SO_3 gefällt) im Vergleich zu der Borlinie 2497,73 verringern. Auf diese Art ist im 10 A-Gleichstrombogen eine Empfindlichkeit von 0,0003% B und eine Reproduzierbarkeit von 0,0001% zu erhalten.

H. Kurtenacker

L. Lenard und Ch. Dussart[1] geben auf Grund einer kritischen *Untersuchung der Methoden von* G. A. Rudolph und L. C. Flickinger[2] und S. Weinberg, K. L. Proctor und O. Milner[3] folgende abgeänderte *Arbeitsvorschrift. Gesamtbor.* Bei einem Borgehalt von 0,005% wird 1 g, bei höherem Borgehalt entsprechend weniger eingewogen, jedoch werden diese Einwaagen mit borfreiem Stahl zu 1 g ergänzt. Man löst mit 8 ml Schwefelsäure (1:4), kocht mit 30 ml 3%igem Wasserstoffperoxyd, spült den Rückflußkühler mit 15 ml H_2O aus, kocht 30 min, spült nochmals mit 45 ml H_2O, setzt 20 Tropfen gesättigte schweflige Säure hinzu, filtriert und wäscht erst mit 1%iger Schwefelsäure und dann mit Wasser. Das Filter bedeckt man im Platintiegel mit 0,25 g Na_2CO_3, verascht, erhitzt bis zum Schmelzen, nimmt den Rückstand mit etwas angesäuertem Wasser auf und gibt die Lösung zum vorigen Filtrat. Man verdünnt auf 200 ml, macht mit festem NaOH alkalisch und filtriert durch ein trockenes Filter, wobei die ersten Anteile verworfen werden. 100 ml davon dampft man im Platintiegel ein, schmelzt dann und erhitzt anschließend mit 8 ml H_2O, 10 Tr. schwefliger Säure und 20 ml Schwefelsäure bis weiße Dämpfe entweichen. Nach dem Abkühlen unter Ausschluß von Feuchtigkeit füllt man mit einer Schwefelsäure, die erhalten wurde durch Erhitzen von konz. Schwefelsäure bis zum Entweichen von weißen Nebeln, auf 50 ml auf, gibt 2,5 ml Chinalizarinlösung (10 ml H_2O, 90 ml 98,5%ige Schwefelsäure, 0,010 g Chinalizarin) hinzu und kann nach mehreren Stunden colorimetrieren. — *Lösliches Bor.* 1 g der Probe + 1 g borfreies Metall löst man mit 16 ml Schwefelsäure (1:4) bei 90—95° C, verdünnt auf 40 ml und filtriert. 20 ml davon kocht man mit 40 ml 3%igem Wasserstoffperoxyd, spült den Kühler mit 15 ml H_2O aus, kocht 30 min und arbeitet weiter wie bei der Bestimmung des Gesamtbors. — *Unlösliches Bor.* Den unlöslichen Rückstand vom vorigen Aufschluß wäscht man mit 5%iger Schwefelsäure und heißem Wasser, bedeckt das Filter mit 1 g Na_2CO_3, verascht im Platintiegel und schmelzt 30 min lang. Nach dem Abkühlen nimmt man mit einigen Milliliter H_2O und einigen Tropfen Schwefelsäure (1:4) auf, gibt, wenn die CO_2-Entwicklung

[1] Chim. analytique **37**, 207—211 (1955). Soc. franç. de Constructions mécaniques, Anciens Ets. Cail, Denain (Frankreich).

[2] Steel **112**, 114 (1943).

[3] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **17**, 419 (1945).

beendet ist, noch 2 ml Schwefelsäure und 10 Tr. schweflige Säure hinzu, verdünnt im Meßkolben auf 200 ml, filtriert, dampft 50 ml davon zur Trockne ein, schmelzt und verfährt weiter wie bei der Bestimmung des Gesamtbors. — Allgemein ist zu beachten, daß Filter Bor enthalten können, welches durch Mineralsäuren herausgelöst wird. Eine Blindbestimmung nach der gleichen Methode ist zu empfehlen. Ferner dürfen borhaltige Gläser bei Operationen in der Wärme nicht verwendet werden. Bei der colorimetrischen Messung ist auf Ausschluß von Feuchtigkeit zu achten. Die Messung soll erst nach mehreren Stunden vorgenommen werden; am besten läßt man im sorgfältig verschlossenen Gefäß über Nacht stehen.

G. Denk

Um kleine Aluminiumgehalte im Stahl colorimetrisch zu bestimmen, verwendet man nach W. Werz und A. Neuberger[1] mit Vorteil *Eriochromcyanin* als Reagens. — Für die *Abtrennung des Eisens* haben sich 3 Verfahren als brauchbar erwiesen. 1. Die elektrolytische Abscheidung des Eisens aus schwefelsaurer Lösung an einer Quecksilberkathode. Man verwendet zur Elektrolyse ein nicht ganz reines, sondern bereits etwas eisenhaltiges Quecksilber und scheidet vor der Aluminiumbestimmung etwa in Lösung gegangenes Kupfer mit Schwefelwasserstoff, Spuren von Eisen und Mangan mit Natronlauge und Wasserstoffperoxyd ab. Die Werte für Aluminium, die man nach dieser Behandlung findet, entsprechen denen aus reinen Aluminiumlösungen. — 2. Man extrahiert das Eisen aus stark salzsaurer Lösung mit Äther, wobei Kaliumchlorat zugesetzt wird, um die Reduktion von Eisen(III)- zu Eisen(II)-chlorid zu verhindern. Die Aluminiumwerte sind gut reproduzierbar, aber gegenüber den Sollwerten im Durchschnitt um 11% zu niedrig. — 3. Nach einem viel verwendeten Schnellverfahren fällt man Eisen mit Natronlauge und bestimmt Aluminium im Filtrat. Unter geeigneten Arbeitsbedingungen liegen die hier ebenfalls gut reproduzierbaren Ergebnisse der Aluminiumbestimmungen um 25% unter den wirklichen Gehalten. — Bei genauer Einhaltung der im Original angegebenen ausführlichen Arbeitsvorschriften erhält man nach allen 3 Methoden der Eisenentfernung gut übereinstimmende Werte für Aluminium. Die Schwankungen betragen nur $\pm$ 0,002%. Die unter (2) und (3) angegebenen Aluminiumverluste sind bei der Berechnung der Analysenergebnisse zu berücksichtigen.

H. Kurtenacker

Zur Kohlenstoffbestimmung in Eisen und Stahl empfehlen H. Iveković und V. Polak[2] ein *konduktometrisches Verfahren*. Die Probe wird im Sauerstoffstrom verbrannt, das entwickelte CO_2 wird in $Ba(OH)_2$-Lösung aufgefangen, deren Leitfähigkeit vor und nach der Absorption gemessen wird. Das besondere an der Methode der Verff. gegenüber ähnlichen Verfahren ist, daß man den genauen Gehalt der $Ba(OH)_2$-Lösung nicht kennen muß und daß man ohne Eichkurve auskommt. Die Menge des absorbierten Kohlendioxyds (a g-Äquiv.) wird nach der Gleichung errechnet: $a = k \frac{W_0 - W}{W_0 \cdot W}$, in der W_0 den Anfangswiderstand, W den Endwiderstand der $Ba(OH)_2$-Lösung in Ohm bedeuten; k ist eine Konstante. Nach dieser Methode kann CO_2 bis herab zu etwa $3{,}6 \cdot 10^{-6}$ g-Äquiv. bestimmt werden. Der mittlere maximale Fehler der C-Bestimmung im Stahl beträgt weniger als $\pm$ 0,01% C. Die Bestimmung dauert etwa 20 min. — *Ausführung.* Die Verbrennung der Probe erfolgt in einem der üblichen Öfen bei bis zu 1300° C in einem Strom von sorgfältig von CO_2 befreitem Sauerstoff. Das bei der Verbrennung entstandene CO_2 wird in einem mit feuchter Chromsäure beschickten Rohr von SO_3 und P_2O_5 befreit, strömt dann durch eine Kühlschlange aus Glas und wird in das mit

[1] Arch. Eisenhüttenwes. **26**, 205—208 (1955). Niederrhein. Hütte AG, Duisburg.

[2] Mh. Chem. (Wien) **86**, 485—490 (1955). Univ. Zagreb (Jugoslawien).

etwa 0,02 n $Ba(OH)_2$-Lösung beschickte Absorptionsgefäß geleitet, das gleichzeitig die platinierten Platinelektroden zur Leitfähigkeitsmessung enthält. Zuletzt strömt das Gas durch einen Blasenzähler ins Freie. Kühlschlange und Absorptionsgefäß befinden sich in einem auf 25 ± 0,1° C gehaltenen Thermostaten. Zur Bestimmung der Konstanten *k* dient dieselbe Apparatur. Man läßt eine genau bekannte CO_2-Menge in die Absorptionslösung strömen und mißt die Leitfähigkeit. Das CO_2 wird entweder aus einer gewogenen Menge von reinstem $CaCO_3$ in dem Verbrennungsrohr freigesetzt oder in einem kleinen Zersetzungsgefäß aus 0,02 n Na_2CO_3-Lösung und Schwefelsäure entwickelt.

W. F. Pickering[1] bestimmt *Titan in legierten Stählen* schnell und mit annehmbarer Genauigkeit colorimetrisch mit Wasserstoffperoxyd, nachdem die Stahlprobe in Perchlorsäure gelöst und Titan aus ammoniakalischer, komplexonhaltiger Lösung gefällt wurde, wobei Magnesiumsulfat zur Beschleunigung der Fällung benutzt wird. Der Zeitbedarf einer Bestimmung wird mit 30 min, die Genauigkeit mit ± 5% angegeben. — *Arbeitsvorschrift.* 0,25 g Stahl werden mit 20 ml 5 n Salzsäure und 5 ml Perchlorsäure bis zum Auftreten starker Perchlorsäuredämpfe erhitzt. Der Rückstand wird in 40 ml „Vermag"-Reagenslösung gelöst (37,5 g KomplexonIII werden in 5 n Natronlauge gelöst; die Lösung wird gegen Phenolphthalein gerade sauer eingestellt, mit 50 g Magnesiumsulfat versetzt und mit Wasser auf 1000 ml verdünnt). Die zugesetzte Komplexonmenge soll das 6fache der Einwaage betragen. Hierauf macht man mit 5 n Ammoniumhydroxydlösung ammoniakalisch, rührt kräftig, läßt mehrere Minuten stehen, filtriert durch einen kleinen Büchner-Trichter und wäscht gründlich mit Wasser. Der Niederschlag wird in 250 ml 5%iger Schwefelsäure gelöst; die Lösung soll farblos bzw. sehr schwach gelb gefärbt sein. Stark gelbliche Verfärbung deutet auf starke Verunreinigung mit Chromat; die Titanfällung soll in diesem Falle wiederholt werden. Die Titanfarbe wird mit Wasserstoffperoxyd entwickelt, die Durchlässigkeit bei 425 mμ gegen Wasser oder das nicht oxydierte Filtrat gemessen. Der Titangehalt wird einer Eichkurve entnommen. — Die Verff. untersuchten in der Hauptsache Stähle mit 18% Cr, 10% Ni und 0,5% Ti, sie sind jedoch der Ansicht, daß die Methode auch für andere Stähle anwendbar sei. H. Schmidt, Wiesbaden

H. C. Baghurst und V. J. Norman[2] untersuchten den *Einfluß der Temperatur auf die photometrische Bestimmung des Phosphors im Stahl* nach dem Vanadat-Molybdatverfahren. Es ergab sich, daß die Farbtiefe *bei Gegenwart von Sulfat-Ion* (zwischen 10° und 35° C) nicht von der Meßtemperatur abhängt, wofern man nur für Temperaturgleichheit mit der Eisenvergleichslösung sorgt. Die Genauigkeit der Methode ist vorzüglich. Untersucht wurden unlegierte und verschiedene legierte Stähle. — *Arbeitsverfahren.* Man löst 1 g Stahl in der Wärme mit 50 ml einer Salpetersäure (D 1,160 bei 20° C), die 40 g $(NH_4)_2SO_4$/l enthält. Nach Austreibung der nitrosen Gase oxydiert man mit 5 ml 2%iger $KMnO_4$-Lösung und kocht 2 min. Ohne weiter zu erwärmen, beseitigt man den ausgeschiedenen Braunstein durch vorsichtigen Zusatz von $NaNO_2$, verkocht erneut die Stickstoffoxyde, kühlt ab und füllt auf 100 ml auf. Von dieser Lösung pipettiert man 50 ml in einen zweiten 100 ml-Meßkolben. Zum ersten gibt man 10 ml eines Reagenses, das 3 g Natriumvanadat und 100 g Natriummolybdat im Liter enthält und nötigenfalls filtriert wird. Nach 10 min füllt man beide Meßkolben auf und mißt die Farbintensität der Lösungen bei der gleichen Temperatur unter Verwendung von Violett-

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 572—576 (1955). Univ. of Technol., Tighes Hill, N.S.W. (Australien).

[2] Analyt. Chemistry **27**, 1070—1073 (1955). Defence Standards Lab., Melbourne.

filter mit der maximalen Durchlässigkeit bei 430 mμ. Die Meßdifferenz ergibt den Phosphorgehalt auf Grund einer Eichkurve, die man für 0—0,10% P mittels Dinatriumhydrogenphosphat unter Zusatz von spektrographisch reinem Eisen bekannten Phosphorgehalts aufstellt. Bei Gehalten über 0,06% P zeigt sich eine geringfügige Abweichung vom Beerschen Gesetz. J. Suin de Boutemard

Die potentiometrische Bestimmung von Vanadium in chromreichen Stählen führt J. Bünger[1] in Anlehnung an das Verfahren von G. Thanheiser und P. Dickens[2] durch. Dabei reduziert Verf. das zur Oxydation des Vanadiums verwendete Kaliumpermanganat jedoch nicht mit Oxalsäure, sondern rascher mit Natriumnitrit und Harnstoff[3]. — *Arbeitsweise.* 0,5 g Stahlspäne löst man in 100 ml Säuregemisch (700 ml Wasser + 100 ml Phosphorsäure [D 1,71] + 200 ml konz. Schwefelsäure [D 1,84]), versetzt mit $KMnO_4$-Lösung (25 g im Liter) bis zur kräftigen Rotfärbung, kocht 2 min, gibt festes Eisen(II)-sulfat bis zum Verschwinden der Permanganatfarbe hinzu, kühlt ab und spült die Lösung (die ein Volumen von etwa 300 ml und eine Temperatur unter 30° C haben soll) in den Becher der Titriereinrichtung. Unter Rühren fügt man so lange $KMnO_4$-Lösung hinzu, bis eine schwache Rotfärbung 1 min bestehen bleibt (höchstens 2—3 Tr. Überschuß), versetzt mit 2 g Harnstoff und gibt tropfenweise $NaNO_2$-Lösung (30 g im Liter) bis zum Verschwinden der Rotfärbung und noch 5—10 Tr. im Überschuß hinzu. Dann schaltet man Akkumulator und Normalelektrode ein, stellt die Brücke bis zur Beruhigung des Zeigers auf Null nach und titriert mit 0,02 n Ammoniumeisen(II)-sulfatlösung (7,7 g Ammoniumeisen(II)-sulfat + 20 ml konz. Schwefelsäure im Liter; 1 ml entspricht etwa 1 mg V; Einstellung gegen Normalstahl oder eine Lösung, die 1,7851 g V_2O_5 und 20 ml konz. Schwefelsäure im Liter enthält) bis zum Sprung oder man stellt das Umschlagspotential von +0,54 V ein und titriert, bis der Zeiger durch den Nullpunkt geht. — Hat man zum Lösen der Probe Salz- oder Salpetersäure verwenden müssen, so ist es notwendig, diese durch Abrauchen mit Phosphorsäure-Schwefelsäure zu entfernen; dabei wird empfohlen, zunächst nur 50 ml Säuregemisch zum Abrauchen zu verwenden und nach schwachem Abkühlen mit den restlichen 50 ml und etwas Wasser zu verdünnen. Bei einem Chromgehalt des Stahls von über 6% ist darauf zu achten, daß beim Aufoxydieren des Vanadiums kein zu großer $KMnO_4$-Überschuß in die Lösung kommt, da sonst zu hohe Werte gefunden werden, weil dann auch unter 30° C eine langsame Oxydation des Chroms erfolgt. Ein Überschuß von 2—3 Tr. ist am besten geeignet, einerseits die Oxydation des Chroms zu vermeiden, andererseits jedoch alles Vanadium vollständig zu oxydieren. Man kann dies aber auch erreichen, indem man das Umschlagspotential des Permanganats (+0,91 V) einstellt und vorsichtig $KMnO_4$-Lösung zugibt, bis der Zeiger des Milliamperemeters bei grober Einstellung den Nullpunkt überschritten hat und nicht mehr zurückgeht. — Es wurden Stähle mit 0—2,69% V untersucht, wobei der Fehler im Durchschnitt ± 0,01% betrug. F. Schärtl

Nach A. Lacourt und Gh. Sommereyns[4] kann die *quantitative papierchromatographische Abtrennung des Chroms* von den im Stahl vorhandenen Elementen Molybdän, Eisen und Vanadin aus Lösungen vorgenommen werden, die 85 Vol-% konz. Salzsäure enthalten. Ist auch Wolfram anwesend, so wird eine Mischung aus 85 Vol-% konz. Salzsäure und 1,12 Gew.-% KOH verwendet. Von Molybdän

[1] Arch. Eisenhüttenwes. **26**, 675—678 (1955). Edelstahlwerk Schmidt & Clemens, Berghausen.

[2] Arch. Eisenhüttenwes. **5**, 105 (1931/32); vgl. diese Z. **89**, 285 (1932).

[3] Lang, R., u. F. Kurtz: diese Z. **86**, 288 (1931); Dickens, P.: Vortrag 1952.

[4] Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 550—583. Univ. Brüssel (Belgien).

kann man auch aus alkalischer Lösung (1,12%ige Kalilauge) trennen. Die absteigende Chromatographie wird mit Whatman-Filter Nr. 4 durchgeführt. Zum Sättigen dient eine Mischung aus 60 ml Amylalkohol, 10 ml Benzol und 30 ml konz. Salzsäure, zum Verteilen 17 ml 85%ige Ameisensäure. Nach dem Entwickeln werden die Chromflecken mit 2 n Schwefelsäure innerhalb von 2 Std gelöst und die Lösung spektrophotometrisch oder colorimetrisch gemessen. Durch Vergleich mit Proben bekannten Gehalts erhält man den Chromgehalt der untersuchten Lösung. Die Genauigkeit beträgt je nach der Chrommenge (10—2 μg) 1—3,5%. G. Denk

Für die Uranbestimmung in Stahl empfehlen I. Tsubaki und Sh. Hara[1] die Überführung von Uran in den 4wertigen Zustand nach Abtrennung von Eisen. Dazu wird die Probe mit Salzsäure behandelt und zur Fällung von Uran mit Ammoniumcarbonat neutralisiert, wobei der größte Teil des Eisens abgetrennt wird. Die Fällung und der unlösliche Rückstand vom Salzsäureaufschluß werden vereinigt, mit H_2SO_4 und HNO_3 behandelt, und die Lösung erneut mit Ammoniumcarbonat zur restlosen Entfernung von Fe, Cr, V, Mo usw. versetzt. Das Filtrat wird mit Zinkamalgam reduziert und das U mit Kaliumpermanganat maßanalytisch bestimmt. Sigrid Hüttig

Zur Schnellbestimmung des Kobalts in rostfreien Stählen vereinfachen L. P. Pepkowitz und J. L. Marley[2] die spektralphotometrische Methode von H. E. Affsprung, N. A. Barnes und H. A. Potratz[3], die das Tetraphenylarsonium-tetrathiocyanatokobaltat(II) mit Chloroform extrahieren. Störende Elemente (Fe, Cu, Mo, V) werden vorher reduziert oder maskiert. — *Arbeitsvorschrift.* 0,5—1 g Stahl, löst man in der Wärme mit Königswasser, verdünnt mit 25 ml dest. Wasser, filtriert Ungelöstes (Carbide und Kieselsäure) ab und wäscht das Filter mit 2%iger Salzsäure und mit Wasser gründlich aus. Von der auf 200 ml aufgefüllten Lösung bringt man einen Anteil, der 50—150 μg Co entspricht, in einem Becherglas gerade zur Trockne. Den abgekühlten Rückstand befeuchtet man mit konz. Salzsäure und geht nochmals zur Trockne. Dann löst man in möglichst wenig Salzsäure (1 + 1), verdünnt mit 20 ml Wasser und stumpft die Säure soweit wie möglich mit Ammoniak (1 + 1) ab. Nun gibt man unter Umrühren 3—4 Tr. frisch bereitete, 10%ige Kaliumthiosulfatlösung, 10 ml 50%ige Ammoniumthiocyanatlösung und 1,5 g Ammoniumfluorid hinzu, um Eisen zu maskieren. In einem 150 ml-Scheidetrichter schüttelt man diese Lösung nach Zugabe von 15 Tr. einer 0,05 molaren Tetraphenylarsoniumchloridlösung 1 min lebhaft mit 9 ml $CHCl_3$. Die Chloroformschicht filtriert man durch ein $CHCl_3$-getränktes Wattepolster in einen 25 ml-Meßkolben. Man wiederholt zweimal die Extraktion (jedesmal 5 Tr. Reagenslösung und 5 ml $CHCl_3$) und füllt den Meßkolben mit Chloroform auf. Die Absorption wird bei 620 mμ in einer 25 mm-Küvette gemessen. Der entsprechend bestimmte Blindwert kommt in Abzug. Eichkurven stellt man auf, indem man von spektrographisch reinem Kobaltmetall ausgeht oder in $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ gravimetrisch Co bestimmt, wobei das Nitrat durch Abrauchen mit Schwefelsäure zu entfernen ist. — Die Methode läßt sich auf Inconel, Nickel, Chrom oder Borcarbid übertragen. Die Genauigkeit ist sehr gut. Die mittlere Fehlerbreite beträgt $\pm$ 0,001% bei Zehntel-Prozenten Co. J. Suin de Boutemard

[1] Jap. Analyst **4**, 357—358 (1955). [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.). Industrial Technical Res. Inst., Osaka (Japan).

[2] Analyt. Chemistry **27**, 1330—1331 (1955). General Electric Co., Schenectady, N.Y.

[3] Analyt. Chemistry **23**, 1680 (1951); vgl. diese Z. **137**, 295 (1952/53).

Zur polarographischen Bestimmung von Spuren von Cu, Ni, Co, Zn und Cd in Gesteinen führen L. E. SMYTHE und B. M. GATEHOUSE[1] zunächst eine Fällung der Metalle als Rubeanate aus, trennen Co mit 1-Nitroso-2-naphthol und polarographieren dann. — *Arbeitsvorschrift.* 1 g der feingepulverten Probe wird in der Platinschale zweimal mit 10 ml Wasser, 2 ml 60%iger Überchlorsäure und 5 ml Flußsäure abgedampft. Nach Zugabe von 4 ml konz. Salpetersäure und 20 ml Wasser wird zentrifugiert und die klare Lösung abgenommen. Der Rückstand wird zweimal mit 5 ml verdünnter Salpetersäure gewaschen und sämtliche Waschwässer werden mit der Lösung vereint. Nach Vermischen mit 10 ml 10%iger Citronensäurelösung wird der p_H-Wert mit Natronlauge (500 g NaOH je Liter) auf 8 –8,5 eingestellt und die Lösung mit 10 ml Rubeanwasserstoffsäure (0,5%ige Lösung in Äthanol) über Nacht gefällt. Der Niederschlag wird durch Zentrifugieren abgetrennt (Waschen mit 1%iger Ammoniumchloridlösung), mit möglichst wenig Wasser in einen Vitreosil-Tiegel übergeführt, zur Trockne eingedampft und mit 2 ml 60%iger Überchlorsäure zersetzt. Nach dem Abdampfen wird mit 3 Tropfen konz. Salzsäure in Chlorid umgewandelt und nach Abdampfen in 2 ml Wasser aufgenommen. Nach Zusatz von 4 ml Eisessig und 0,5 ml 1-Nitroso-2-naphthollösung (0,38 g in 10 ml Eisessig und 2,5 ml Äthanol) wird mit Wasser zu 15 ml ergänzt und 30 min auf dem Wasserbad auf 90—100° C erwärmt. Nach dem Abkühlen werden die Naphtholate bis auf das des Co mit 1 ml 12%iger Salzsäure gelöst. Das Co-Salz wird abzentrifugiert (zweimal mit 3 ml 12%iger Salzsäure, dreimal mit 3 ml Wasser Waschen). Lösung und Waschwasser werden vereint abgedampft, überschüssiges Naphthol wird durch Zugabe von 2 ml Überchlorsäure zersetzt, es wird wieder zur Trockne eingedampft, schließlich mit 1 ml konz. Salzsäure aufgenommen, mit 5 ml Wasser verdünnt und eben ammoniakalisch gemacht. Der Co-Niederschlag wird getrennt im Tiegel mit 1 ml Überchlorsäure zersetzt, zur Trockne eingedampft und mit 4 Tropfen konz. Salzsäure aufgenommen. Auch diese Lösung wird eben ammoniakalisch gemacht. — Beide Lösungen werden mit je 10 ml Grundlösung aufgefüllt, die aus einer Lösung von 13,38 g Ammoniumchlorid, 13,65 ml Ammoniak (D 0,88) in 100 ml besteht und welcher noch 1,25 ml 0,2%ige Gelatinelösung (für die Co-Bestimmung 0,4%ige Gelatinelösung) zugesetzt sind. Man fügt noch etwas Natriumsulfit hinzu, läßt 5 min Wasserstoff durchperlen und polarographiert dann in üblicher Weise ($t = 3$ sec). Die Auswertung erfolgt mit Eichpolarogrammen. Die Methode ist zur Bestimmung von Gehalten zwischen 0,005 und 0,04% geeignet. K. CRUSE

Die röntgenspektroskopische Bariumsulfatbestimmung im Baryt beschreibt L. B. GULBRANSEN[2]. Das Verfahren beruht auf der Messung der Intensität der Linie $BaL\beta_1$ ($2\Theta = 54{,}16°$; Antikathode Wolfram, Analysatorkristall NaCl, Röhrenspannung 50 kV, Röhrenstrom 40 mA) mit Hilfe eines Interferenzzählrohrs. Geeicht wird mit Proben bekannten $BaSO_4$-Gehaltes. Die Eichkurve (Prozent $BaSO_4$ gegen Impulszahl) ist linear. Analysen nach dieser Methode stimmen innerhalb von 0,2—0,5% mit den Ergebnissen nasser Analysen überein. F. WEIGEL

Zur schnellen Bestimmung von Quarz, Kalimineralien, Plagioklas in Gesteinspulver, Sand, Staub usw. empfiehlt E. R. GRAHAM[3] folgendes Verfahren: 2 g der Probe, deren Korngröße mindestens 20 μ betragen muß, schüttelt man zur Entfernung des Eisens mit 40 ml Kaliumoxalatlösung (9,5 g in 100 ml), erhitzt auf 80° C, gibt 10 ml Oxalsäure (9,5 g in 100 ml) hinzu, erhitzt auf 90° C und taucht

[1] Analyt. Chemistry 27, 901—903 (1955). Univ. Hobart, Tasmania (Australien).
[2] Analyt. Chemistry 27, 1181—1182 (1955). Washington Univ., St. Louis, Mo.
[3] Chemist-Analyst 44, 37—38 (1955). Univ. Columbia, Miss. (USA).

3—5 min lang ein Magnesiumband ein. Dann versetzt man mit 5 ml Oxalsäurelösung, erhitzt bis die Probe weiß geworden ist, zentrifugiert, wäscht mit 5%iger NaCl-Lösung, Methanol und Aceton und trocknet bei 100° C. — Auf einen Objektträger bringt man 1 Tropfen eines Haftmittels („black weatherstrip cement"), streut gleichmäßig eine kleine Menge der getrockneten, eisenfreien Probe darauf und drückt die Körner in die weiche Masse, so daß die Körnchen wenigstens zur Hälfte frei sind. Anschließend setzt man den Objektträger 1 min der Einwirkung von Flußsäuredämpfen aus, taucht ihn dann 5 min in eine gesättigte Lösung von $Na_3[Co(NO_2)_6]$, spült mit Wasser ab, taucht 5 min in eine 0,1%ige Lösung von Malachitgrün, spült wieder mit Wasser ab und läßt trocknen. Bei der mikroskopischen Betrachtung der Probe erscheinen die Quarzkörner klar und nicht angeätzt, die Kalimineralien haben eine gelbe Oberfläche von Kaliumkobalt(III)-nitrit und die angeätzten Aluminiumsilicate sind grünblau angefärbt (Albit) oder sie sind stärker geätzt und lichter gefärbt (Labradorit). Durch Vergleich mit Proben bekannten Gehalts kann auch eine annähernde Aussage über die Mengenverhältnisse gemacht werden. G. Denk

Eine Methode zur Bestimmung von Niob-Spuren in Gesteinen am Fundort wird von F. N. Ward und A. P. Marranzino[1] beschrieben. Sie basiert auf der Reaktion von Nb^V-Verbindungen mit Thiocyanat in 4 m Salzsäure und 0,5 m Weinsäure, wonach Extraktion des gelben Niobthiocyanat-Komplexes mit Diäthyläther erfolgt und die Farbintensität festgestellt wird. Die Methode ist anwendbar für Gesteine mit einem Gehalt von 50—2000 μg Nb je Gramm Gestein. Bei größeren Nb-Gehalten muß die Methode modifiziert werden. Die Genauigkeit beträgt $\pm$ 5 μg bei einem Nb-Gehalt von 100 μg je Gramm Gestein. In Gegenwart von 1000 μg Fe, Ti oder U, bzw. 500 μg V, bzw. 100 μg W oder Mo können noch 20 μg Nb festgestellt werden. Bei schwer aufschließbaren Gesteinen wird nach dem beschriebenen Vorgehen durch einmaligen Aufschluß das Nb nicht restlos erfaßt und es ist unter Umständen ein 2. Aufschluß notwendig. — *Zur Durchführung der Bestimmung* werden 0,2 g der feingepulverten Erd- oder Gesteinsproben mit 4 g $NaHSO_4$ in ein Borsilicatglasrohr gefüllt (18 × 150 mm) und gut vermengt. Der Inhalt des Rohres wird 15 min geschmolzen und beim Abkühlen durch Drehen des Rohres so bewegt, daß eine dünne Schicht des Schmelzproduktes an der Rohrwand haftet. 10 ml einer 1 m Weinsäurelösung werden zugefügt, das Schmelzprodukt wird mechanisch zerkleinert und in der Lösung 2—3 min auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wird ein an beiden Seiten offenes, am unteren Ende mit einem feinen Glaswollfilter versehenes Extraktionsrohr (170 × 7 mm) eingesetzt. Ein aliquoter Teil von 1 bzw. 2 ml des im Extraktionsrohr enthaltenen klaren Filtrates wird in einen Scheidetrichter gegeben und mit 5,0 bzw. 5,6 ml einer HCl-Weinsäurelösung (15 g Weinsäure in 100 ml 9 m Salzsäure) gegeben. Nach Schütteln und Abkühlen des Trichterinhaltes auf mindestens 25° C werden 5 ml frisch zubereiteter, 20%iger wäßriger Ammoniumthiocyanatlösung, und innerhalb 5 min 5 ml Diäthyläther zugesetzt und 3 sec geschüttelt. Anschließend trennt man die wäßrige Phase ab, gibt 2 ml einer frisch zubereiteten und filtrierten $SnCl_2$-Lösung (10 g $SnCl_2 \cdot 2\,H_2O$ in 100 ml 2 m Salzsäure) in den Trichter und schüttelt nochmals 10 sec. Die wäßrige Phase wird wieder abgetrennt und die Extraktion mit 2 ml der $SnCl_2$-Lösung wiederholt. Bei Gegenwart großer Fe^{III}- (rote Färbung des Äthers) oder Ti^{IV}-Mengen ist eine 3. Extraktion mit $SnCl_2$ notwendig. Die ätherische Phase wird in einen 10 ml-Meßkolben übergeführt und mit Aceton bis zur Marke aufgefüllt. Soweit ein Photometer vorhanden ist, wird die Absorption bei 385 mμ gemessen und der Nb-Gehalt mit Hilfe einer Eichkurve

[1] Analyt. Chemistry **27**, 1325—1328 (1955). Geological Survey, Denver, Colo.

festgestellt. Anderenfalls wird der Nb-Gehalt durch visuellen Farbvergleich mit Hilfe entsprechend hergestellter Verdünnungen einer Nb-Standardlösung ermittelt. SIGRID HÜTTIG

Eine Verbrennungsmethode zur Bestimmung des Gesamtschwefels in Sedimentgesteinen wird von M. E. COLLER und R. K. LEININGER[1] beschrieben. Die Bestimmung erfordert relativ wenig Zeit und ist für Sulfide und Sulfate brauchbar. — *Arbeitsweise.* 0,500 g der fein pulverisierten, in einem Verbrennungsschiffchen ein-

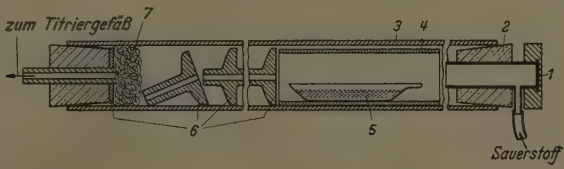


Abb. 1a. Apparat zur Schwefelbestimmung nach COLLER und LEININGER. a) Verbrennungsrohr. *1* Fenster, *2* Gummistopfen, *3* Verbrennungsrohr, 2,5 cm im ∅, *4* Einsatzrohr zum Auffangen der Schlacke, *5* Verbrennungsschiffchen, *6* Wärmeschutzkörper aus feuerfestem Material, *7* Glaswolle.

gewogenen Probe werden mit 0,50 g Eisenpulver und 1,0 g granuliertem Zinn (30 mesh) bedeckt. Die Vorlage, die gleichzeitig als Titrationsgefäß dient (Abb. 1b), wird mit 50 ml Stärkelösung (0,3 g lösliche Stärke, 0,3 g KOH und 4—5 g KJ auf 1 Liter Wasser), 2 ml Salzsäure (1:1) und so viel KJO_3-Lösung (0,4150 g KJO_3, 2 g KJ und 0,4 g KOH auf 2 Liter Wasser) beschickt, daß gerade eine schwache Blaufärbung auftritt. Das Schiffchen wird in die heiße Zone (1310—1320° C) des Verbrennungsrohres (75 cm Länge, 2½ cm ∅) gebracht (Abb. 1a) und 1 min ohne Sauerstoffzufuhr vorgewärmt. Die Verbrennung erfolgt in einem gereinigten O_2-Strom von 1 Liter/min. In dem Maße, wie das in das Titrationsgefäß eintretende SO_2 Jod verbraucht, wird KJO_3 aus der Bürette zugegeben, so daß die schwache Blaufärbung der Stärke immer erhalten bleibt. Die Titration soll nicht länger als 3 min dauern. Der gesuchte S-Gehalt ergibt sich aus dem Verbrauch an Jodatlösung, deren Faktor möglichst täglich zu bestimmen ist unter Berücksichtigung des S-Gehaltes der Zusätze. Zur Entfernung von S-Verunreinigungen werden die Schiffchen 15 Std auf 1000—1100° C erhitzt, im Exsiccator bis zum Gebrauch aufbewahrt und nur für *eine* Bestimmung verwendet. Enthält das Untersuchungsmaterial mehr als 0,20% S, so muß die Einwaage reduziert werden. Auf einen konstanten O_2-Strom ist besonders zu achten. Bei dauerndem Gebrauch muß der Glaswollpfropfen im Verbrennungsrohr täglich erneuert werden, wonach etwa 5 Leerverbrennungen zur Konditionierung erforderlich sind. In zwei Proben mit S-Gehalten von 0,27 bzw. 0,017% wurden bei 13 Verbrennungen gefunden: 0,273 bis 0,276% S, bzw. 0,016—0,018% S. SIGRID HÜTTIG

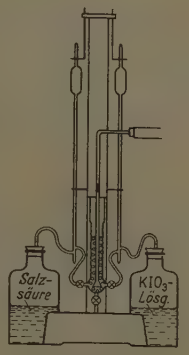


Abb. 1b
Titrationsanordnung

[1] Analyt. Chemistry 27, 949—951 (1955). Geological Survey, Dptm. of Conservation, Bloomington, Ind. (USA).

Bestimmung kleiner und großer Mengen Fluor in Gesteinen. Um die Störungen auszuschließen, die Kieselsäure und Aluminium-Ionen bei der Destillation des Fluorwasserstoffs nach H. H. WILLARD und O. B. WINTER[1] hervorrufen, schmelzen F. S. GRIMALDI, B. INGRAM und F. CUTTITTA[2] das Mineral mit Natriumcarbonat und Zinkoxyd, ziehen die Schmelze mit Wasser aus und destillieren das Fluor aus der Lösung mit Überchlorsäure und Phosphorsäure ab. Die Phosphorsäure ermöglicht die glatte Destillation auch bei Gegenwart von viel Aluminium. Das Fluor wird entweder mit Thoriumnitratlösung titriert oder colorimetrisch mit Thoron bestimmt. — *Ausführung.* Man schmelzt 1 g des Minerals mit dem Gemisch von 1.2 g ZnO und 6 g Na_2CO_3 im Pt- oder Ni-Tiegel, zieht die erkaltete Schmelze mit 30 ml Wasser auf dem Wasserbad aus, erhitzt zum Schluß zum Sieden, läßt absitzen, filtriert in den Destillationskolben und wäscht mit heißer 2%iger Sodalösung aus. Zum Filtrat, welches etwa 70 ml betragen soll, gibt man 20 ml 70%ige Überchlorsäure und 2 ml 85%ige Phosphorsäure, destilliert bei 140° C im Wasserdampfstrom etwa 150 ml ab und verdünnt im Meßkolben auf 250 ml. — Zur *Titration* gibt man zu 50 ml dieser Lösung 12 Tr. einer 0,1%igen Lösung von Natriumalizarinsulfonat, titriert mit 2%iger Natronlauge bis die Lösung rosa wird, entfärbt wieder mit Salzsäure (1 + 99), versetzt mit 2,5 ml Pufferlösung (0,2 m an Monochloressigsäure + 0,2 m an monochloressigsaurem Natrium) und titriert mit einer gegen Standardnatriumfluoridlösung (1 ml = 1 mg Fluorid) eingestellten 0,02 n Thoriumnitratlösung. — Für die *colorimetrische Bestimmung* neutralisiert man 5—15 ml der Lösung mit Natronlauge gegen Phenolphthalein, fügt 0,2 ml 70%ige Überchlorsäure, 1 ml 10%ige Hydroxylammoniumchloridlösung, 2 ml einer Thoriumnitratlösung mit 50 μg ThO_2/ml und 2 ml einer 0,10%igen Lösung von Thoron (2-[2-Oxy-3,6-disulfo-1-naphthylazo]-benzolarsonsäure) hinzu, verdünnt im Meßkolben auf 25 ml und mißt bei 545 mμ die Absorption nach 15 min mit einer 2 cm-Zelle und einer Spaltbreite von 0,05 mm gegen eine Blindlösung der Reagentien. Die Eichkurve wird mit 0—100 μg Fluor aufgestellt. G. DENK

Zur Bestimmung von Eisen in titanhaltigen Silicaten empfiehlt P. PFEFFER[3] auf Grund langjähriger Erfahrungen das *jodometrische Verfahren*, das sich bei neu durchgeführten vergleichenden Untersuchungen als gleichwertig mit der von E. WOHLMANN[4] angegebenen Methode erwiesen hat. Bei dieser Methode wird das Eisen nach Reduktion im Cadmiumreduktor mit Permanganatlösung titriert. Der auf das Titan entfallende Permanganatverbrauch muß vom Gesamtverbrauch abgezogen werden. Für beide Methoden wurde eine Fehlerstreuung festgestellt, die einige Zehntel Prozente bis 1% bei Anwendung von 0,05—0,1 g Fe_2O_3 entspricht. Das jodometrische Verfahren ist einfacher auszuführen als die Permanganatmethode. — *Arbeitsvorschrift für die jodometrische Bestimmung.* Man löst den im Laufe der Gesteinsanalyse erhaltenen Niederschlag der Sesquioxyde in Salzsäure und dampft einen aliquoten Teil der Lösung für die Bestimmung des Eisens ein, um etwa vorhandene geringe Mengen von Oxydationsmitteln (H_2O_2) zu zerstören. Der Rückstand wird in ungefähr 10 ml Salzsäure (1:1) gelöst und mit *heißem* Wasser auf 150 bis 200 ml verdünnt. Nach Zugabe von etwa 5 g KJ wird das ausgeschiedene Jod mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung titriert. — Ein Zusatz von Stärkelösung ist nicht unbedingt erforderlich, da bei einiger Übung der Umschlag von Gelb nach Farblos auch gut zu erkennen ist. Die Durchführung der Reaktion in der Wärme wurde

[1] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **5**, 7 (1933); vgl. diese Z. **96**, 213 (1934).

[2] Analyt. Chemistry **27**, 918—921 (1955). U.S. Geolog. Survey, Washington D.C.

[3] Notizblatt d. Hessischen Landesamtes f. Bodenforsch. zu Wiesbaden **83**, 292—294 (1955).

[4] Diese Z. **142**, 88 (1954).

von K. Utescher[1] vorgeschlagen. Bei Anwesenheit größerer Mengen an Eisen erscheint im Laufe der Erwärmung der gelbe (bzw. bei Verwendung von Stärkelösung der blaue) Farbton wieder und wird austitriert. Diese u. U. noch einmal zu wiederholende Nachtitration kann man dadurch vermeiden, daß man schon vor der Jodzugabe die Lösung auf 80° C erwärmt. Die Titration erfolgt dann schneller und in einem Zuge vollständig. Die Gefahr, auf diese Weise durch Verdampfung sehr geringer Jodmengen zu niedrige Werte zu erhalten, wird durch rasches Titrieren der Hauptmenge des in Freiheit gesetzten Jodes bei richtiger Handhabung in äußerst geringen Grenzen gehalten. Der Ausschluß des Sauerstoffs bei der Titration durch eine CO_2-Atmosphäre erübrigt sich. P. Pfeffer

Die komplexometrische Analyse von Zink-Bleierzen unter Verwendung von Thioacetamid und Ionenaustauschern beschreiben A. M. Amin und M. Y. Farah[2]. Die Analyse umfaßt die komplexometrischen Bestimmungen von Zn, Fe, Pb, Al, Mn, Mg und Ca. Man löst die Erzprobe in Salzsäure und Schwefelsäure, filtriert $PbSO_4$ und $CaSO_4$ zusammen mit SiO_2 ab und gibt das Filtrat auf einen Ionenaustauscher (Amberlite IRA-400, Chloridform), der Zink bevorzugt adsorbiert[3]. Man extrahiert aus der abfiltrierten Fällung mit einer Pufferlösung Pb und Ca, fällt PbS mit Thioacetamid, filtriert und bestimmt im Filtrat komplexometrisch das Ca. Das PbS wird ebenfalls komplexometrisch titriert. Anschließend eluiert man mit 0,025 n Salpetersäure aus der Austauschersäule das Zink und titriert es im Eluat komplexometrisch. Mit 2 n Salzsäure werden aus der Säule eluiert: Fe, Al, Mn und Mg. Mit Kupferron fällt man im Eluat das Fe und wägt nach dem Verglühen als Fe_2O_3. Man kann auch aus 6 n salzsaurer Lösung das Fe mit Äther extrahieren. Mit Ammoniak und Ammoniumchlorid fällt man Al und bestimmt es komplexometrisch nach Abfiltration. Im Filtrat fällt man mit Thioacetamid MnS, filtriert, bestimmt Mn im MnS komplexometrisch; im neuen Filtrat wird Mg komplexometrisch titriert. Die Genauigkeiten betragen ± 1% und besser bei den einzelnen Bestimmungen. — *Ausführung.* 1 g der gepulverten Erzprobe wird mit 5 ml Wasser benetzt und in 15 ml Salzsäure und 1 ml Salpetersäure gelöst. Man dampft bis fast zur Trockne ein, behandelt nochmals mit 5 ml Salzsäure, fügt 5—8 ml Schwefelsäure zur gekühlten Lösung, dampft ein, bis SO_3-Nebel erscheinen, kühlt ab, verdünnt mit Wasser auf 150 ml, läßt absetzen, filtriert, wäscht mit kaltem Wasser und etwas Alkohol und bringt die Filtrate im Meßkolben durch Verdünnen mit Wasser auf 250 ml (Filtrat A). — *Zinkbestimmung.* Zu 25 ml des Filtrates A, die nicht mehr als 50 mg Zink enthalten, fügt man 3 ml Salzsäure und gibt die Lösung über eine unter 2 n Salzsäure stehende Austauschersäule von 20 cm Länge (Amberlite IRA-400). Man wäscht mit 2 n Salzsäure nach bis 50 ml Eluat aufgefangen worden sind (Eluat B), eluiert das Zink mit 0,025 n Salpetersäure und fügt zum Zinkeluat 0,5 g Weinsäure oder Rochellesalz. Nach Neutralisation mit Ammoniak gibt man 1 ml Pufferlösung (13,5 g NH_4Cl und 88 ml konz. Ammoniak in 250 ml) zu und titriert mit 0,1 m KomplexonIII-lösung und Eriochromschwarz T-Indicatormischung (Verreibung mit NaCl 1:300). 1 ml Komplexonlösung ≙ 6,538 mg Zn. — *Eisenbestimmung.* Zum Eluat B gibt man einen kleinen Überschuß einer 6%igen Kupferronlösung, filtriert nach 15 min, wäscht mit 2 n Salzsäure und Wasser (Filtrat D), glüht den Niederschlag im Platintiegel und wägt als Fe_2O_3. Man kann auch das Eluat B 6 n an Salzsäure machen, dreimal mit Äther extrahieren und nach Ver-

[1] Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde, A., **11**, 265 (1928); vgl. diese Z. **80**, 459 (1930).

[2] Chemist-Analyst **44**, 62—66 (1955). Univ. Cairo, Giza (Ägypten).

[3] Miller, Ch. C., and J. A. Hunter: Analyst **79**, 483 (1954); vgl. diese Z. **147**, 77 (1955).

dampfen des Äthers das Eisen volumetrisch oder colorimetrisch mit Thioglykolsäure bestimmen. — *Aluminiumbestimmung.* Zum Filtrat D gibt man zur Zerstörung von Kupferron etwas Ammoniumpersulfat, kocht bis zur Farblosigkeit der Lösung, bringt durch Zugabe von NH_3-NH_4Cl-Pufferlösung auf p_H 8 –10, fügt etwas Ascorbinsäure zu, erhitzt auf dem Wasserbad 15 min lang, filtriert das $Al(OH)_3$ ab, wäscht mit 1%iger Ammoniumchloridlösung und erhält so das Filtrat E. Man löst das $Al(OH)_3$ auf dem Filter in Salzsäure, wäscht das Filter zweimal mit heißer 1%iger Salzsäure, versetzt die Lösung mit genau 10 ml KomplexonIII-lösung, macht ammoniakalisch, fügt 4 mg Eriochromschwarz T-Indicatormischung zu und titriert den Komplexonüberschuß mit 0,01 m Zinksulfatlösung bis zum Farbumschlag von Blau nach Violett zurück. 0,2697 × (10 — ml der Zinksalzlösung) ≙ mg Al. — *Manganbestimmung.* Zum Filtrat E fügt man 10 mg Ascorbinsäure, dampft im Platintiegel stark ein, gibt 20 ml 2%ige Thioacetamidlösung zu, macht ammoniakalisch, kocht 5 min lang, filtriert durch einen Glasfiltertiegel G 4, wäscht mit Wasser und erhält so das Filtrat F. Das abfiltrierte MnS löst man im Tiegel in etwas Salzsäure, wäscht den Tiegel mit Wasser aus, kocht zur Entfernung des H_2S, kühlt ab, gibt 5 mg Ascorbinsäure, 1 Tropfen Methylrotindicatorlösung und dann Ammoniak bis zur Gelbfärbung zu, versetzt mit 5 ml Pufferlösung und 5 mg Eriochromschwarz T-Indicatormischung und titriert mit 0,01 m KomplexonIII-lösung auf Blaugrünfärbung. 1 ml 0,01 m Komplexonlösung ≙ 0,5493 mg Mn. — *Magnesiumbestimmung.* Zur Entfernung von H_2S kocht man das Filtrat F mit etwas Salzsäure, macht ammoniakalisch, fügt 5 ml Pufferlösung und 5 mg Indicatormischung zu und titriert mit 0,01 m Komplexonlösung auf blaugrüne Färbung. 1 ml Komplexonlösung ≙ 0,2432 mg Mg. — *Bleibestimmung.* Man extrahiert die anfänglich erhaltene Sulfatfällung mit heißer Acetatpufferlösung, die man durch Lösen von 20 g Ammoniumacetat in 3 ml 80%iger Essigsäure und Verdünnen auf 100 ml herstellt. Man wäscht mit Wasser nach und verdünnt auf 250 ml. Zu 100 ml der so erhaltenen Lösung gibt man 10 ml Thioacetamidlösung und 5 ml NH_3-NH_4Cl-Pufferlösung und kocht 3 min lang. Man filtriert durch einen Glasfiltertiegel G 4, wäscht mit Wasser und erhält so das Filtrat G. Die PbS-Fällung löst man im Tiegel in heißer 25%iger Salpetersäure, kocht, verdünnt mit 20 ml Wasser, gibt 10 mg Rochellesalz oder Weinsäure und 2 ml Pufferlösung sowie 1 ml 10%iger Kaliumcyanidlösung und 4 mg Indicatormischung zu und titriert mit 0,01 m Komplexonlösung von Violett nach Blau. 1 ml Komplexonlösung ≙ 2,0721 mg Pb. — *Calciumbestimmung.* Man säuert das Filtrat G an, kocht, macht ammoniakalisch, fügt 4 mg Murexid-Indicatormischung zu und titriert mit 0,01 m KomplexonIII-lösung auf Purpurrotfärbung. 1 ml Komplexonlösung ≙ 0,4008 mg Ca. Man kann auch die Lösung zunächst alkalisch machen, mit 2 ml Pufferlösung versetzen, 20 mg festes Mg-Komplexonat zugeben und anschließend das in Freiheit gesetzte Mg komplexometrisch titrieren. K. Brodersen

Spektralanalyse von Zinkblende. F. Hegemann und H. Kostyra[1] berichten über eine spektrochemische Methode zur Analyse von Zinkblende. Die Analyse ist besonders durch den zwischen 0 und 20% schwankenden Eisengehalt der Proben sowie durch die große Anzahl und die Verschiedenartigkeit der zu bestimmenden Elemente erschwert. Besonderes Gewicht legen die Verff. auf die Auswahl der günstigsten Elektrodenform und Verdampfung. An Hand von Abbrandkurven zeigen sie, daß sich für den größten Teil der gefragten Elemente eine Mittelstiftelektrode, die im wesentlichen eine Vereinfachung der von M. F. Hasler[2] beschriebenen „Center-post electrode" ist, am besten eignet. Die Mittelstiftelektrode

[1] Metall **9**, 849—856 (1955). Techn. Hochsch. München.

[2] J. opt. Soc. America **31**, 140 (1941).

wird dabei als Kathode geschaltet. Indium, Gallium und Thallium werden in einem mit Kaliumchlorid gepufferten Bogen aus einer einfachen Lochelektrode heraus verdampft. Durch den Puffer werden die Cyanbanden sowie das Eisenspektrum geschwächt und damit die Nachweisempfindlichkeit erhöht. Cadmium, Quecksilber, Arsen, Antimon und Wismut dagegen lassen sich am günstigsten aus einer Elektrode mit tiefer Bohrung bestimmen, bei der die fraktionierte Destillation der Elemente begünstigt wird. Nach 40 sec sind diese leichtflüchtigen Elemente verdampft, so daß dann die Belichtung abgebrochen werden kann und damit Störungen durch schwerer verdampfbare Bestandteile verringert werden. Bei allen drei Aufnahmebedingungen ist die gestopfte Elektrode die Kathode; der Kurzschlußstrom beträgt 8 A. Mit Ausnahme des Elektrodenabstandes bleiben alle Apparateeinstellungen konstant, so daß die drei Belichtungen, die für jede Probe gemacht werden müssen, ohne Zeitverlust hintereinander erfolgen können. Die Auswertung wird visuell mit der *s-p-d*-Skala nach N. W. H. Addink[1] vorgenommen. Nur bei Eisengehalten zwischen 1 und 30% wird die Intensität der Eisenlinie photometriert. Als Nachweisgrenzen werden für die einzelnen Elemente folgende Werte angegeben:

Ag 0,0001%	Fe 0,0001%	Ni 0,0005%
As 0,003 %	Ga 0,0005%	Pb 0,001 %
Bi 0,0005%	Ge 0,001 %	Sb 0,001 %
Cd 0,001 %	Hg 0,001 %	Sn 0,001 %
Co 0,0005%	In 0,0005%	Ti 0,001 %
Cr 0,001 %	Mn 0,0005%	Tl 0,0005%
Cu 0,0001%	Mo 0,001 %	V 0,001 %

Barium diente als Bezugselement für Indium, Gallium und Thallium, während für die übrigen Elemente Beryllium genommen wurde. Die Streuungen der Intensitätsmessungen werden zwischen 5 und 10% relativ angegeben. F. Rosendahl

Eine Schnellmethode zur Germaniumbestimmung in Erzen, die nur 0,01 bis 0,0001% Germanium enthalten, gibt E. H. Strickland[2] an. Man löst die Probe in heißer Phosphorsäure, gibt konz. Salzsäure zu, extrahiert das Germanium mit Tetrachlorkohlenstoff als Chlorokomplex und bringt als Trioxalatogermaniumsäure in die wäßrige Phase zurück. Die Oxalate werden zerstört, worauf man das Germanium colorimetrisch mit Chinalizarinacetat bei p_H 5 bestimmt. Der Zeitbedarf beträgt 2 Std. — *Ausführung.* Man löst in einem 150 ml-Becherglas 0,25—0,5 g Probe in 5 ml sirupöser Phosphorsäure und 5 ml konz. Salpetersäure, erhitzt, bis alle Salpetersäure vertrieben und völlige Lösung eingetreten ist, gibt nach dem Abkühlen 25 ml konz. Salzsäure zu und bringt mit weiterer konz. Salzsäure in einen 75 ml-Scheidetrichter. Man extrahiert zweimal mit je 15 ml Tetrachlorkohlenstoff je 2 min lang und schüttelt die CCl_4-Phase in einem anderen 75 ml-Scheidetrichter zweimal mit je 10 ml Oxalsäure-Oxalatlösung (s. unten) 2 min lang. Zu den vereinigten Oxalatextrakten gibt man 20 ml konz. Salpetersäure und dampft zur Trockne ein. Nach dem Abkühlen kann man zwei Methoden zur Weiterarbeit verwenden. 1. Man löst den Rückstand in 5 ml Oxalsäure-Oxalatlösung (s. unten) unter Erwärmen, fügt nach dem Abkühlen 1 ml 0,5%ige Gelatinelösung und 1 ml 0,1%ige methanolischer Chinalizarinacetatlösung[3] zu, verdünnt nach

[1] Spectrochim. Acta (London) **4**, 36 (1950).

[2] Analyst (London) **80**, 548—551 (1955). Rhoanglo Mine Serv. Ltd., Kitwe (Nordrhodesien).

[3] Nair, C. K. N., and J. Gupta: J. Sci. indust. Res. India **10** B, 300 (1951).

30 min auf 25 ml und colorimetriert bei 500 mμ. — 2. Man verdampft den Rückstand mit 5 ml 1 n Schwefelsäure zur Trockne ein, kühlt ab, fügt 5 ml 1 n Schwefelsäure zu, erwärmt bis alles gelöst ist, kühlt ab, bringt alles mit n Schwefelsäure in einen 25 ml-Meßkolben, fügt 1 ml der Gelatinelösung und 5 ml 0,05%ige Phenylfluoronlösung in 95%igem Alkohol zu, füllt zur Marke auf und colorimetriert nach 30 min bei 510 mμ. — *Oxalsäure-Oxalatlösung.* Man löst 5 g Ammoniumoxalat und 5 g Oxalsäure in 500 ml Wasser, verdünnt auf 1 Liter und bringt den p_H-Wert auf 5.

K. Brodersen

Zur Bestimmung von Selen in Pyrit und anderen sulfidischen Erzen sowie im Boden trennen J. Doležal und J. Čadek[1] das Selen zunächst von den Begleitstoffen durch Destillation als Selentetrabromid nach J. S. McNulty, E. J. Center und R. M. MacIntosh[2] ab und bestimmen es dann im Destillat polarographisch. — *Ausführung.* Man löst 5 g fein gemahlene Probe (Pyrit, sulfidische Erze) in 50 ml Salpetersäure und verdampft mit 50 ml Schwefelsäure bis zum Entweichen weißer Nebel. Nach Oxydation mit Perchlorsäure oder Wasserstoffperoxyd destilliert man in der Apparatur von McNulty u. Mitarb.[2] mit 5 ml, 10 ml und nochmals mit 10 ml eines Gemisches von Br_2 + HBr (1:2) und fängt das Destillat in einer Vorlage auf, die einige ml desselben Gemisches enthält. Im Destillat reduziert man das Brom mit SO_2, fällt dann Selen mit Hydroxylaminhydrochlorid, filtriert durch einen Filtertiegel und wäscht zuerst mit heißem Wasser, dann mit Äthanol. Der Niederschlag wird aus dem Tiegel mit 5—10 ml Salpetersäure herausgelöst, die Lösung wird nach Zusatz von 1 ml konz. Schwefelsäure bis zum Auftreten von weißen Nebeln eingedampft. Hierauf gibt man die zur Neutralisation von 1 ml Schwefelsäure berechnete Menge Ammoniak zu, stellt auf p_H 7,5—8,5 ein, leitet Stickstoff durch und polarographiert von —1,0 V angefangen. Ausgewertet wird entweder an Hand einer Eichkurve oder besser nach der Methode der Standardzusätze. Die Fehler sind bei Gehalten von 0,005—0,05% Se kleiner als 10%, bei größeren Gehalten etwa 5%. — Zur *Selenbestimmung im Boden* wird die Probe nach McNulty[2] vorbereitet und dann wie angegeben weiterbehandelt.

A. Kurtenacker

Über die halbquantitative und quantitative spektrochemische Bestimmung von Spurenelementen in Wolfram(VI)-oxyd berichtet N. Lounamaa[3] in einer umfangreichen Arbeit, die zugleich grundsätzliche Fragen der Verdampfung von Elementen im Kohlebogen und ihrer Anregung in der Kathodenglimmschicht behandelt. Die vom Verf. erarbeiteten Methoden bedienen sich des ungepufferten Gleichstromkohlebogens mit anodischer Probenverdampfung unter Beobachtung der von der Kathodenglimmschicht emittierten Lichtintensitäten. Die Zuverlässigkeit der Ergebnisse hängt bei solchen Analysen von der Erfüllung der folgenden, zum Teil allgemeingültigen Forderungen ab: 1. Das jeweils verwendete Material muß so rein sein, daß keine systematischen Fehler verursacht werden und statistische Schwankungen der Meßwerte nur innerhalb der zulässigen Streubereiche, d. h. innerhalb der geforderten Sicherheitsgrenzen auftreten. 2. Das linienreiche Wolframspektrum muß in geeigneter Weise so weit eliminiert werden, daß keine störenden Koinzidenzen mit den Analysenlinien der zu bestimmenden Elemente stattfinden. 3. Bei der quantitativen Analyse müssen Bezugselemente („innerer Standard") gefunden werden, die in ihrem Verdampfungs- und Anregungsverhalten möglichst vollkommen den zu bestimmenden Elementen gleichen.

1. Die Verunreinigungen in Wolfram(VI)-oxyd (Ag, Al, As, B, Be, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Si, Sn, Ti, Zn) liegen in so geringer Konzentration vor —

[1] Chem. Listy **49**, 1152—1157 (1955) [Tschechisch]. Univ. Prag.
[2] Analyt. Chemistry **23**, 123 (1951); vgl. diese Z. **136**, 309 (1952).
[3] Ann. Acad. Sci. fennicae, Ser. A II, **63**, 1—95 (1955).

einige ppm. und weniger —, daß an die Reinheit der Kohleelektroden und des den Proben zugemischten Kohlepulvers extreme Anforderungen gestellt werden müssen. Zur Reinigung der Elektrodenkohlen benutzt der Verf. das folgende Verfahren: Die Kohlestäbe werden zur Erhöhung ihrer Porosität 10 sec lang mit einem Strom von 200 A erhitzt, dann mehrere Wochen lang abwechselnd mit Salzsäure und Schwefelsäure extrahiert, schließlich gründlich mit destilliertem Wasser gewaschen, bei 200° C getrocknet und noch einmal 60 sec lang mit 300 A erhitzt. Diese Kohlen sind reiner als alle handelsüblichen Sorten. Neben Bor sind nur noch Magnesium und Silicium einigermaßen sicher nachweisbar. Nahezu die gleiche Reinheit erreicht man durch 90 sec langes Erhitzen mit 300 A. Zur Herstellung der Probenmischungen verwendet der Verf. Acetylenruß, der mit doppelt destilliertem Äther aufgeschlemmt wird und nach dem Verdampfen des Äthers in hinreichender Körnigkeit zurückbleibt. Verunreinigungen lassen sich darin nicht nachweisen.

2. Zur Unterdrückung des Wolframspektrums nutzt der Verf. die äußerst geringe Flüchtigkeit von metallischem Wolfram bzw. von Wolframcarbid (Kp 6000° C) aus. Beide bilden sich leicht und vollständig beim Heizen der mit 50 mg Wolframoxyd-Kohle-Mischung gestopften Becheranode (Abmessungen siehe Original) mit einem Bogen von 7 A und 5 sec Dauer. Dabei verdampfen nur Zink, Blei, Natrium und oberflächliche Verunreinigungen der Elektroden. Vor Beginn der Belichtung, die nach 10 sec einsetzt, wird der Bogenstrom auf 10 A gesteigert. In der Reduktionsperiode (Vorerhitzung mit 7 A) macht sich die Feinteiligkeit der Acetylenkohle insofern günstig bemerkbar, als sie wegen ihrer großen Oberfläche wesentlich reaktionsfähiger ist als normale Spektralkohle, so daß man mit einem Gewichtsverhältnis WO_3:C = 6:1 auskommt. (Die Probenmischungen werden durch 10 min langes Mörsern von Wolfram(VI)-oxyd und Kohle unter Aceton hergestellt.) Während der Belichtungsperiode, die in keinem Falle kürzer als 20 sec ist, verdampfen die oben angeführten Spurenelemente aus dem Probenmaterial („fraktionierte Destillation"). Zu ihrer halbquantitativen Bestimmung werden die Schwärzungen ihrer Analysenlinien visuell miteinander verglichen und abgeschätzt. Verf. benutzte einen Zeiss-Spektrographen Q 24 mit Zwischenabbildung, Spaltbreite 12,5 μ, Zwischenblende 2 mm, Elektrodenabstand 4 mm, Anregung mit 240 Volt, 10 A. Als Lichtquelle wurde entweder die Kathodenglimmschicht oder die Bogensäule benutzt. Dabei wurden folgende praktische Nachweisempfindlichkeiten für die Kathodenglimmschicht ermittelt (Angaben in ppm.):

	λ (Å)	ppm.		λ (Å)	ppm.
Ag	3280	0,03	Mg	2795	0,1
Al	3082	0,3	Mn	2593	0,03
Al	3092	0,3	Mo	3193	1000
As	2288	10	Na	3302	0,3
B	2496	3	Ni	3050	3
Be	2348	0,01	Pb	2833	0,1
Be	3130	0,02	Si	2881	1
Ca	3179	1	Sn	2839	0,3
Cr	2843	3	Ti	3234	1
Cu	3273	0,3	Zn	2138	1
Fe	3020	0,3			

3. Die Untersuchungen zur Auswahl geeigneter Bezugselemente für die quantitative Bestimmung von Aluminium, Calcium, Eisen, Magnesium, Mangan, Natrium und Silicium werden eingeleitet durch die Ermittlung der Verdampfungskurven

zahlreicher Elemente. Unter den oben angegebenen Arbeitsbedingungen nimmt die Verdampfbarkeit in folgender Reihe ab: Cd > Zn, Pb, Tl > As (?) > Na, Li > In, Ag > Cu, Ge, Ga > Sn, Mn ≫ Al, Si, Mg, Ca > Be, Ti, Co, Ni, Y > Cr, Fe > Mo > W. Daran schließt sich die Messung der Anreicherung von Ionen in der Kathodenglimmschicht und die Diskussion der Meßergebnisse auf Grund der SAHA-Gleichung und einer vereinfachten Funktion für die Verteilung der Atome bzw. Ionen im Lichtbogen. Die Anreicherung F in der Kathodenglimmschicht nimmt mit steigendem Ionisationspotential V_i stark ab:

	V_i	F		V_i	F		V_i	F
Na	5,1	1000	Ti	6,8	40	Fe	7,8	15
Li	5,4	1000	Sn	7,3	80	Ge	8,1	30
In	5,8	700	Pb	7,4	100	W	8,1	8
Al	6,0	200	Mn	7,4	25	Si	8,1	10
Ga	6,0	300	Ag	7,5	15	B	8,3	3
Ca	6,1	60	Mg	7,6	15	Cd	9,0	6
Y	6,5	100	Ni	7,6	10	Be	9,3	2,5
Cr	6,7	25	Cu	7,7	15			

Es besteht eine gewisse Parallelität zwischen den Anreicherungsfaktoren F der einzelnen Elemente und ihren Verdampfungsverhalten. — Als innere Standards für die quantitative Bestimmung von Al, Ca, Fe, Mg, Mn, Na und Si werden auf Grund der vorstehenden Messungen vorerst die Elemente Lithium, Beryllium und Yttrium gewählt. Ihre Eignung wird statistisch überprüft, wobei als Kenngröße die aus etwa je 10 Bestimmungen ermittelte relative Standardabweichung (Varianz) dient. Die Linienpaare Na 3302/Li 3232, Mg 2802/Be 3130 und Mn 2593/Be 3130 liefern befriedigende Ergebnisse; in allen anderen Fällen — Al 3092/Be 3130, Al 3082/Y 3216, Ca 3179/Be 3130 und Fe 2599/Y 3216 ist die Reproduzierbarkeit der gemessenen Intensitätsverhältnisse ΔY nicht ausreichend. Die Einführung von Chrom und Gallium als innere Standards bringt keine Verbesserungen. Verf. begründet die Schwankungen mit der mangelnden Reproduzierbarkeit der Anregungsbedingungen, der unzureichenden Übereinstimmung im Verhalten der Elemente und mit der Einwirkung von Verunreinigungen. Er geht deshalb dazu über, zur Bestimmung eines Elementes zwei Bezugselemente heranzuziehen, wobei die Intensitätsverhältnisse ΔY in folgender Weise berechnet werden: Linienpaar Ca 3179/Cr 2843 + Ga 2943; $\Delta Y = \log I_{Ca} - 1/2(\log I_{Cr} + \log I_{Ga})$. Linienpaar Mg 2802/Be 3130 + 1/2 Ga 2943; $\Delta Y = \log I_{Mg} - 2/3(\log I_{Be} + 1/2 \log I_{Ga})$. Die Kombinationen der Bezugselemente werden so gewählt, daß ihr gegenläufiges Anregungsverhalten die Schwankungen der Intensitätsverhältnisse infolge Inkonstanz von Temperatur und Belichtungszeit kompensiert werden. Die aus je 8—10 Messungen ermittelten Standardabweichungen sind befriedigend. Folgende Kombinationen werden in die Arbeitsvorschrift aufgenommen: Na 3302/Li 3232; Si 2881/Be 3130; Ca 3179/Cr 2843 + Ga 2943; Al 3082/Cr 2843 + Ga 2943; Mg 2802/Be 3130 + Ga 2943; Mn 2593/Be 3130 + Ga 2943; Fe 2599/Cr 2843. Die Bezugselemente werden dem Kohlepulver in folgenden Konzentrationen beigemengt: 540 ppm. Li, 270 ppm. Cr, 31 ppm. Ga und 9 ppm. Be. Sie werden als verdünnte Lösungen ihrer Nitrate zum Kohlepulver gegeben und in einem Achatmörser damit verrieben. Dann wird die Mischung auf 400° C erhitzt und anschließend noch einmal unter Aceton verrieben.

Die Ergebnisse der spektrographischen Bestimmungen wurden in einigen Fällen mittels unabhängiger photometrischer Verfahren geprüft: Calcium wurde aus der alkalischen Lösung der Substanz als schwerlösliches Calciumwolframat abgeschieden, mittels Cinchonin vom Wolfram getrennt und nach Fällung als Oxalat

mikrovolumetrisch mit Kaliumpermanganat bestimmt. — Eisen wird aus der alkalischen Probenlösung (p_H 8—11) mit einer Lösung von 8-Oxychinolin in Chloroform extrahiert und bei 475 mμ oder 590 mμ photometriert. — Aluminium wird nach Aufschluß der Probe mit Kaliumcarbonat aus der mit Natriumcyanid und Natriumsulfid maskierten Lösung nach C. H. R. Gentry und L. G. Sherrington[1] als Oxychinolinkomplex mit Chloroform extrahiert und bei 390 mμ photometriert. — Die Ergebnisse der photometrischen Bestimmungen stimmen mit den spektrochemischen Analysen gut überein. —

In einem weiteren Abschnitt behandelt der Verf. verschiedene Reinigungsverfahren für Wolfram(VI)-oxyd und ihren Wirkungsgrad, nämlich 1. die abwechselnde Fällung von Wolfram(VI)-oxyd mit Salzsäure und die Kristallisation als Ammoniumwolframat nach Auflösen des Oxydes in Ammoniakwasser, 2. die fraktionierte Destillation von $WOCl_4$ bzw. WCl_6 mit anschließender hydrolytischer Zersetzung zu Wolfram(VI)-oxyd und schließlich 3. die Gewinnung von Wolfram(VI)-oxyd aus Scheelit. Alle Stufen der Reinigung wurden spektrochemisch kontrolliert. Die Ergebnisse sind im Original tabellarisch zusammengefaßt. Die Arbeit schließt mit einer ausführlichen Kritik der hier referierten Methoden. H. Specker

Zur Kohlenstoffbestimmung in Wolframcarbid beschreiben E. L. Simons, J. E. Fagel jr. und E. W. Balis[2] eine Methode, bei der die in einem kleinen Porzellantiegel befindliche Probe ohne Zuschlag im Sauerstoffstrom bei 1400° C erhitzt wird. Diese zur quantitativen Verbrennung notwendige hohe Temperatur wird erreicht, indem man den Tiegel der Strahlung eines umgebenden Platinkäfigs aussetzt, der durch Hochfrequenz-Induktionsheizung auf 1600° C gebracht wird. Das entstandene CO_2 wird volumetrisch in einem Lindberg-Apparat gemessen. Die Genauigkeit beträgt 0,033% Kohlenstoff. Der Ofen ist im Original beschrieben.

K. Brodersen

Für die Bestimmung von Uran in verhältnismäßig uranreichem Material (mehr als 5% U) entwickeln R. J. Guest und J. B. Zimmerman[3] eine Methode, bei welcher das Uran von seinen Begleitern zunächst durch Extraktion mit Äthylacetat unter Verwendung von Aluminiumnitrat als Aussalzmittel getrennt wird[4]. Nach Überführung in die wäßrige Phase erfolgt die colorimetrische Bestimmung nach der Wasserstoffperoxyd-NaOH-Methode[5], wobei für Routineanalysen bei 370 mμ, für besonders hohe Anforderungen an Genauigkeit unter Verwendung der Differentialcolorimetrie[6] bei 400 mμ gemessen wird. Bei 370 mμ ist die Methode empfindlicher, das NaOH-H_2O_2-System absorbiert aber bei dieser Wellenlänge beträchtlich, so daß die Mengen an NaOH und H_2O_2 genau eingehalten werden müssen. Bei 400 mμ ist die H_2O_2-NaOH-Absorption gering. Die Standardabweichung der Resultate beträgt 0,5—0,2%. Von Fremdelementen sind V, Mo, As, P (als P_2O_5), Co, Ni, Mn, Ca, Mg, Ce, Cr ohne Einfluß; größere Mengen Fe oder Cu stören, da sie die H_2O_2-Zersetzung katalysieren. Thorium wird zum Teil mit Uran gemeinsam extrahiert und stört die colorimetrische Bestimmung durch Niederschlagsbildung. Die Störung wird be-

[1] Analyst (London) **71**, 432 (1946); vgl. diese Z. **128**, 331 1948).

[2] Analyt. Chemistry **27**, 1123—1125 (1955). Gen. Electric Co., Schenectady, N.Y.

[3] Anal. Chemistry **27**, 931—936 (1955). Dpmt. of Mines & Techn. Surveys, Ottawa (Canada).

[4] Grimaldi, F. S., and H. Levine: U. S. Geol. Survey, A. E. C. D.-2824 (1950).

[5] Rodden, C. J.: Analytical Chemistry of the Manhattan Project. Mc Graw-Hill, New York 1950.

[6] Siehe u. a. Hiskey, C. F., u. Mitarb.: vgl. diese Z. **136**, 37 (1952); **138**, 115 (1953). Milner, G. W. C., u. P. J. Phennah: vgl. diese Z. **146**, 69 (1955).

seitigt, wenn man den Th-Niederschlag durch Zentrifugieren oder Filtrieren entfernt; im letzten Falle löst man den Niederschlag wieder in Säure und wiederholt die Fällung. — *Ausführung.* Je nach Beschaffenheit der Probe löst man in Salpetersäure, bei schwerer löslichen Stoffen in Salz-, Salpeter-, Perchlorsäure und Schwefelsäure, gegebenenfalls unter Zusatz von Flußsäure. Unlösliches Material wird nach W. L. Muehlberg[1] mit Zuckerkohle-Natriumperoxyd aufgeschlossen. Aliquote Anteile der schließlich erhaltenen Lösungen (gewöhnlich 5 ml) versetzt man für je 5 ml mit 6,5 ml heißer $Al(NO_3)_3 \cdot 9\,H_2O$-Lösung vom Siedepunkt 130° C, kühlt und schüttelt 45—60 sec mit 20 ml Äthylacetat, wobei etwa auskristallisierte Salze durch Eintauchen des Schütteltrichters in heißes Wasser gelöst werden. Nach Schichtentrennung entfernt man die wäßrige Phase (ohne die manchmal auftretende trübe Zwischenschicht), schüttelt die organische Phase 1 min mit 15 ml Wasser und wäscht 4—5 ml mit je 5 ml Wasser nach. Die vereinigten wäßrigen Lösungen werden in einem passenden Meßkolben (meist 250 ml-Kolben) mit 20%iger Natronlauge bis zum Wiederauflösen von gefälltem $Al(OH)_3$ und noch einem Überschuß von 10 ml Lauge je 100 ml Endvolumen versetzt. Außerdem fügt man 1 ml 30%iges Wasserstoffperoxyd je 100 ml Endvolumen zu, füllt zur Marke auf und mißt nach 20 min bei 370 mμ gegen eine Reagentienblindlösung. Zur Auswertung dienen gleichartig behandelte Lösungen von ungefähr gleichem Urangehalt (10—30 mg UO_3). — Wenn höchste Genauigkeit gewünscht wird, verwendet man Lösungen mit 100—150 mg UO_3, schüttelt wie oben mit 20 ml Äthylacetat aus, bringt die wäßrige Schicht in einen zweiten Schütteltrichter und schüttelt hier nochmals mit 10 ml Äthylacetat aus. Die organischen Schichten werden nacheinander mit 10 ml Waschlösung [100 ml $Al(NO_3)_3$-Lösung (Siedep. 130° C) + 73 ml Wasser + 4 ml konz. Salpetersäure] gewaschen, dann vereinigt man sie, schüttelt wie oben mit Wasser aus und bringt die wäßrigen Lösungen auf ein bestimmtes Volumen. Man mißt die Extinktion bei 400 mμ gegen Vergleichslösungen, die etwas höhere und etwas niedrigere Urangehalte haben wie die zu untersuchende Lösung und die ebenso behandelt wurden wie diese. Die Auswertung erfolgt mittels Eichkurve oder nach dem Korrekturverfahren von W. T. L. Neal[2]. K. Brodersen

Zur Bestimmung von Titanspuren in Uranylnitrat empfehlen R. Fernández-Cellini und T. Batuecas-Rodríguez[3] das spektrophotometrische Verfahren mit Thymol als Reagens[4], das sie von neuem genau untersucht haben. Sie stellen gegenüber der H_2O_2-Methode etwa 10fache Empfindlichkeit fest, also etwas weniger als in der Literatur angegeben ist. Das Beersche Gesetz ist in einem weiten Konzentrationsbereich erfüllt. Die Bestimmungen werden im Bereich 0—60 μg Ti/10 ml Lösung durchgeführt. Die Farbe des Komplexes ist mindestens 2 Tage lang praktisch stabil, die Temperatur soll zwischen 15 und 35° C liegen. Von Fremdmetallen stört Wolfram nicht, Vanadin ist bis zu einer Konzentration von 1000 μg/10 ml ohne Einfluß, Uran stört bereits in 10mal kleinerer Konzentration. — *Ausführung.* Man löst 1 g der Uranylnitratprobe in etwa 50 ml bidestilliertem Wasser, erwärmt auf 60° C und versetzt tropfenweise mit 0,8 ml 30%igem Wasserstoffperoxyd unter ständiger elektrometrischer p_H-Kontrolle. Der p_H-Wert soll durch parallel gehenden tropfenweisen Zusatz von 0,1 n NH_3-Lösung im Bereich von 1—1,5 gehalten, zum Schluß auf p_H 2,5 eingestellt werden. Örtliches Steigen des p_H-Wertes ist wegen der Gefahr der Mitfällung von Titan zu vermeiden. Man filtriert nach 3 Std und wäscht

[1] Ind. Engng. Chem. **17**, 690 (1925).

[2] Analyst (London) **79**, 403 (1954); vgl. diese Z. **146**, 70 (1955).

[3] An. Real Soc. espan. Física Quím., Ser. B, **51**, 409—416 (1955). Junta de Energia Nuclear.

[4] Vgl. diese Z. **137**, 229 (1952/53).

mit 1%igem Wasserstoffperoxyd, das mit einigen Tr. Salpetersäure auf p_H 2—2,5 gebracht ist. Das Filtrat wird mit 5 ml konz. Schwefelsäure versetzt und bis zum Auftreten von Schwefelsäurenebeln abgeraucht. Nach dem Abkühlen versetzt man im 10 ml-Meßkolben mit 0,3 ml Thymolreagens (1 g in 100 g konz. Schwefelsäure), füllt mit konz. Schwefelsäure zur Marke auf und mißt in 1 cm-Küvette bei 440 mμ. — Bei Zusatzversuchen von Titansulfat zu Uranylnitrat ergab sich der mittlere Fehler zu 6,6%. IRMGARD SCHWEITZER

Eine photometrische Methode der Kupferbestimmung in Konvertermasse oder Schlacke beschreibt S. IKEDA[1]. Man löst 1 g Konvertermasse in einer Lösung von 4 g Kaliumchlorat in 15 ml Salpetersäure (1:1), bzw. 1 g Schlacke in einer Lösung von 4 g $KClO_3$ in 30 ml Salpetersäure (2:1). Die Entfernung des Siliciums geschieht durch Behandlung mit 4 ml Flußsäure. Um die Störung durch Eisen zu beseitigen, versetzt man mit Natrium- oder Ammoniumfluorid. Die Kupfernitratlösung wird dann unmittelbar im photoelektrischen Colorimeter gemessen. In 7 min lassen sich 20—70% Kupfer in Konvertermasse bzw. in 13 min 1—5% Kupfer in Schlacken bestimmen. K. BRODERSEN

Eine schnelle und genaue flammenphotometrische Methode der Strontiumbestimmung in Portlandzement mit dem Beckman DU-Flammenphotometer, Modell 9200 und Knallgasbrenner gibt J. J. DIAMOND[2] an. Die Strontiumlinien 461 und 675 mμ werden beide durch Calcium gestört. Während im Gebiet 675 mμ eine starke Wellenlängenabhängigkeit der Calciumemission vorhanden ist, liegt bei 461 mμ eine kontinuierliche Strahlung vor, die sich mit der Wellenlänge kaum ändert. Es wird gezeigt, daß die Strahlung bei 461 mμ abzüglich der bei 466 mμ (Untergrund) ein Maß für den Strontiumgehalt ist. Die empfindliche Multiplier-Ausrüstung erlaubt eine Spaltbreite von 0,06 mm.

Die Bestimmung wird ohne vorherige analytische Trennungen ausgeführt; der Ca-Überschuß ist demnach erheblich (150—3000fach). Die Störung der Sr-Emission durch die Hauptbestandteile des Zements ist in mehreren Tabellen angegeben. Auffällig ist die starke Depression durch SiO_2; sie ist umgekehrt proportional dem Betrag der anderen anwesenden Metall-Ionen. Das Eisen, Aluminium, Magnesium und Sulfat im Zement wird als eine Störgruppe behandelt. Lithium stört nicht. Einwaagen von 1 g Zement werden in 5 ml konz. Salzsäure gelöst, verdünnt, abfiltriert und auf 100 ml aufgefüllt. Diese werden mit Standardzementen von möglichst der gleichen Zusammensetzung messend verglichen. Man erhält diese, indem man zu einem Zement mit niedrigem, bekanntem Sr-Gehalt jeweils soviel Sr zufügt, wie 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 und 1,0% SrO im Zement entspricht. Die Messungen werden mehrmals wiederholt und die Ergebnisse gemittelt. Die Genauigkeit der Methode ist befriedigend (Tabelle). Insgesamt sind 128 Zemente untersucht worden. Die Strontiumgehalte schwanken zwischen 0,02 und 0,39% SrO. H. SPECKER

Analyse von Böden und Pflanzenmaterial. *Zur Bestimmung der Kationen in Böden und Pflanzen* empfiehlt M. PINTA[3] die *Flammen- und die Bogenspektrographie.* Die Flammenphotometrie eignet sich besonders gut zur Bestimmung der „Makroelemente" Na, K, Ca und Mg, wobei man gegenseitige Störungen, z. B. die geringe Erhöhung der Na-Werte durch Ca, und die durch verschiedene Anionen (Chlorid

[1] Jap. Analyst 4, 286—290 (1955). [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.), Saganoseki Smelting Plant, Nippon Min. Co. (Japan).

[2] Analyt. Chemistry 27, 913—915 (1955). Nation. Bur. Standards, Washington.

[3] Ann. Inst. nat. Rech. agronom., Sér. A, 6, 189—202 (1955). Inst. d'Enseignement et de Rech. Tropicales, Bondy (Frankreich).

Nitrat, Sulfat, Acetat) hervorgerufenen Unterschiede in den Intensitäten berücksichtigen muß. Al und Phosphat können die Ca-Werte derart schwächen, daß man vorher zu chemischen Trennungen gezwungen ist. Umgekehrt kann man die Schwächung der Emission bekannter Ca-Mengen durch Al zur Al-Bestimmung benutzen. Fe läßt sich bei Benutzung eines Photoelektronenmultiplikators ebenfalls flammenphotometrisch messen. — Von den sogenannten Spurenelementen sind Li, Rb, Cs, Sr und Ba flammenphotometrisch bestimmbar, die übrigen, z. B. Cu, Mn, Ni, Co, Mo, Zn und Ti, bestimmt man auf bekannte Weise durch Verdampfung im Kohlelichtbogen, wobei man vorher Trennungen und Anreicherungen durch Fällung mit Oxychinolin, Thionalid oder Tannin vornehmen kann. — Die Analysenlösungen gewinnt man aus Bodenproben durch Extrahieren mit Salzsäure, Salpetersäure oder Essigsäure. Pflanzen verbrennt man bei 450° C und löst oder extrahiert die Asche ebenfalls mit einer dieser Säuren. F. Neumann

In einer Arbeit über die spektrographische Analyse von Spurenelementen in Pflanzenmaterial berichten A. Strasheim und L. Camerer[1] über einen *Vergleich zwischen den Anregungsverfahren im Lichtbogen in der Anoden- und in der Kathodenschicht.* Die Untersuchungen umfaßten die in pflanzlichem Material spurenweise vorkommenden Elemente Ni, Co, Mo, Sn, Pb, Ti, V, Cr usw., die zunächst nach einem von Mitchell angegebenen Verfahren chemisch angereichert wurden. Unmittelbarer Anlaß für die Arbeit war die Tatsache, daß sich die von den Verff. bisher angewandte Anregung in der Anode für geringe Kobaltkonzentrationen als ungeeignet erwies. Die Anregung erfolgt im Gleichstrombogen bei 230 Volt, und zwar in der Anode mit 13 A Kurzschlußstrom bei 2 min Belichtungszeit, in der Kathode mit 9 A Kurzschlußstrom bei 3 min Belichtungszeit. Ist die Trägerelektrode Anode, so wird hierfür ein hochgereinigter ausgebohrter Graphitstift von 6,4 mm ∅ und als obere Elektrode ein reiner Kohlestift von 5 mm ∅ verwendet. Ist die Trägerelektrode dagegen Kathode, so besteht sie aus einem ausgebohrten Reinkohlestift von 5 mm ∅. In diesem Falle besteht auch die obere Gegenelektrode aus einem Kohlestift von 5 mm ∅. Der Elektrodenabstand betrug in beiden Fällen 9 mm. Erfolgt die Verdampfung und Anregung aus der Anode, so wird ein 4 mm langes Stück aus der Bogenmitte photographiert. Ist die Kathode Trägerelektrode, so wird die Kathodenschicht und 4 mm der darüber liegenden Bogensäule aufgenommen. Die Verff. nehmen dann mit beiden Anordnungen Eich- bzw. Arbeitskurven auf und untersuchen die erzielten Genauigkeiten. Hierbei ergibt sich, daß diese bei beiden Verfahren annähernd übereinstimmen. Die Abgrenzung der Anode ist nicht so kritisch wie die der Kathode, und für kleine Kobalt- und Molybdängehalte erweist sich die Kathodenglimmschicht als günstiger. J. van Calker

Zur colorimetrischen Bestimmung des assimilierbaren Kaliums in Böden extrahieren J. Jaquet und Y. le Nir[2] mit Trichloressigsäure und fällen das Kalium nach Zersetzung der Ammoniumsalze durch Formaldehyd mit einer Lösung von $Na_3[Co(NO_2)_6]$ bei p_H 6,1–6,2. Man löst den Niederschlag in konz. Salzsäure, setzt Ammoniumrhodanid zu und mißt die Intensität der vom Kobaltrhodanid herrührenden Blaufärbung. — *Ausführung.* 3 g des Bodens schüttelt man 1 min kräftig mit 18 ml Trichloressigsäure, und zwar verwendet man bei einem Kalkgehalt unter 1% 0,25%ige, bei 1—5% CaO 0,5%ige und bei höherem Kalkgehalt 1%ige Trichloressigsäure. Eine durch organische Substanzen bedingte Braunfärbung des

[1] J. South African chem. Inst., N. S., 8, 28—38 (1955). National Physic. Lab., C. S. I. R., Pretoria.

[2] Ann. Inst. nat. Rech. agronom., Ser. A, 6, 499—505 (1955). Lab. départemental et régional de Biologie et d'Hygiène, Caën (Frankreich).

Filtrats stört nicht. Zur Entfernung der Ammoniumsalze gibt man zu 6 ml des Extraktes 1,5 ml 35—37%ige Formaldehydlösung, die gegen Phenolphthalein neutralisiert ist und erwärmt auf 60—70° C. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 10%iger Sodalösung bis zum Umschlag von Methylrot und mit 6 ml frisch bereiteter $Na_3[Co(NO_2)_6]$-Lösung (siehe unten), zentrifugiert nach 2 Std und wäscht dreimal mit Wasser. Den Rückstand löst man in einigen Tr. konz. Salzsäure, dampft bei 100—105° C zur Trockne ein und nimmt mit 1 ml Wasser wieder auf. Zu dieser Lösung fügt man 0,5 ml gesättigte Ammoniumrhodanidlösung, 1 ml 2,5%ige Na_2HPO_4-Lösung, um das Eisen zu maskieren, und 10 ml Amylalkohol-Aceton (1:1). Die auftretende Blaufärbung wird im Elektrophotometer gemessen. Die Eichkurve wird mit Mengen von 100—2000 μg K aufgestellt. — Zur Darstellung der Hexanitrokobaltatlösung löst man 50 g Kobaltnitrat und 25 ml Essigsäure in 100 ml H_2O und mischt 4 ml dieser Lösung mit 20 ml einer Lösung von 120 g $NaNO_2$ in 180 ml H_2O, leitet 20 min Luft hindurch und zentrifugiert nach 2 Std. G. Denk

Um Bodenproben im Gelände auf Kupfer, Kobalt, Nickel, Niob, Tantal, Blei und Uran zu untersuchen, wenden E. C. Hunt, A. A. North und R. A. Wells[1] papierchromatographische Trennungsverfahren an. Cu, Co und Ni können auf einem einzigen Chromatogramm identifiziert und annähernd quantitativ bestimmt werden, während für jedes der übrigen Metalle ein eigenes Chromatogramm unter besonderen Bedingungen entwickelt werden muß. In allen Fällen benutzen die Verff. Filtrierpapier Whatman Nr. 1. Aus einem Blättchen von 11 × 21,3 cm schneidet man 11 schmale Streifen (0,3 × 9 cm) parallel zur kurzen Blattseite heraus, so daß 12 oben und unten verbundene, 1,5 cm breite Streifen übrig bleiben (gebrauchsfertig geschnitten lieferbar von Whatman unter Nr. CRL/1). Nach dem Auftragen der zu untersuchenden Substanzen an einem Ende der Streifen biegt man das Papier zu einem Zylinder, klammert die beiden Schmalseiten zusammen, stellt das Papier in ein Becherglas, wo es auf dem Boden in die Entwicklerflüssigkeit eintaucht, und deckt das Glas mit einer Petri-Schale zu. Bei 20—25° C erreicht die Lösungsmittelfront nach ungefähr 30 min das obere Ende der Streifen, worauf man das Papier aus dem Glas herausnimmt und wie unten beschrieben weiterverarbeitet. — Die Bodenproben zerkleinert man vor der Verwendung, bis sie durch ein 80 mesh-Sieb (≙ 32 DIN-Sieb) hindurchgehen. — *Cu, Co und Ni.* 0,5 g Probematerial wird in einem Reagensglas 1 min mit 1 g gepulvertem Kaliumhydrogensulfat geschmolzen. Nach dem Abkühlen gibt man 2 ml Mischsäure hinzu (50 ml Salzsäure, D 1,18, und 5 ml Salpetersäure, D 1,42, mit Wasser auf 100 ml verdünnt) und erwärmt 10 min im siedenden Wasserbad. Von der überstehenden klaren Flüssigkeit bringt man 0,01 ml auf das Chromatographiepapier, auf welchem 10 Proben Platz haben. Die Auftragsstellen trocknet man, indem man das Papier in ein leeres Becherglas stellt und dieses 3 min in siedendes Wasser taucht. Als Entwicklerflüssigkeit dienen 25 ml einer Mischung von 15 ml Salzsäure (D 1,18), 10 ml Wasser und 75 ml Methyläthylketon. Nach Beendigung der Trennung läßt man den Papierzylinder zur Verdunstung des organischen Lösungsmittels 5 min an der Luft, dann zur Neutralisation der Salzsäure 2 min in einer Ammoniakatmosphäre stehen. Schließlich besprüht man das Papier mit einer 0,1%igen Lösung von Rubeanwasserstoffsäure in 60 Vol-%igem Alkohol, läßt trocknen und vergleicht die entstandenen Flecke mit solchen von bekannten Mengen Cu, Co und Ni. Die R_f-Werte betragen: Cu 0,65, Co 0,45, Ni 0,10. — *Niob.* Zu 1 g Erdprobe fügt man in einem Polyäthylenbecher 5 ml 40%ige Flußsäure und läßt auf dem Wasserbad eintrocknen. Den Rückstand rührt man mit 2 ml verdünnter Flußsäure (1:3) durch. Zum Chromatographieren verwendet man

[1] Analyst (London) **80**, 514—516 (1955). Nation. Agric. Advis. Service, Trawscoed, Aberystwyth (England).

0,05 ml Lösung, welche man auf dem Papier während 1 Std an trockener Luft (unter 66% relativer Feuchtigkeit, sonst Exsiccator) eintrocknen läßt. Der Entwickler besteht aus 85 ml Methyläthylketon und 15 ml 40%iger Flußsäure. Das Nb wird beim Aufsprühen einer 2%igen wäßrigen Gerbsäurelösung sichtbar. — In manchen Fällen ist es zweckmäßig, die Erdprobe vor der Flußsäurebehandlung mit Kaliumhydrogensulfat zu schmelzen. — *Tantal.* Die Vorbereitung ist dieselbe wie bei Nb. Damit sich aber Ta von Nb genügend trennt, ist der Entwickler anders zusammengesetzt: 90 ml Methyläthylketon + 8 ml Wasser + 2 ml 40%ige Flußsäure. Das noch lösungsmittelfeuchte Chromatogramm besprüht man mit einer Lösung von 0,05 g Chinalizarin in 10 ml Pyridin + 90 ml Wasser, taucht einige Minuten in eine Ammoniak-, darauf in eine Eisessigatmosphäre und vergleicht mit Standardflecken. — *Blei.* 1 g Probe hält man mit 1 ml verdünnter Salpetersäure [1 Vol konz. HNO_3 (D 1,42) + 3 Vol Wasser] 1 Std im siedenden Wasserbad, bringt 0,01 ml Extrakt auf Fließpapier, entwickelt mit 19 ml Methanol + 1 ml Salzsäure (D 1,18), läßt an der Luft trocknen, taucht 2 min in eine NH_3-Atmosphäre und besprüht nach weiteren 15 min Liegen an der Luft mit einer Lösung von 20 mg Dithizon in 20 ml Aceton + 1 Tropfen 2 n Ammoniak + 80 ml 5%iger wäßriger Ammoniumacetatlösung. — *Uran.* 1 g Bodenprobe läßt man mit 2 ml konz. Salpetersäure + 2 ml konz. Flußsäure auf dem Wasserbad eintrocknen, rührt den Rückstand mit 1 ml verdünnter Salpetersäure (1:3) durch, bringt 0,05 ml auf Fließpapier und entwickelt mit einer Mischung von 17 ml Äthylacetat + 2 ml Salpetersäure (D 1,42) und 1 ml Wasser. Beim Aufsprühen von 5%iger Kaliumhexacyanoferrat(II)-lösung auf beide Seiten des Papiers entsteht Uranylcyanoferrat. — Unter den angegebenen Bedingungen lassen sich noch 20 mg/kg Cu, Co und Ni, 4 mg/kg Nb und Ta, 10 mg/kg Pb und 2 mg/kg U nachweisen. F. Neumann

Zur raschen und genauen Bestimmung geringer Kupfergehalte (0—15 ppm.) in pflanzlichem Material empfiehlt S. Andrus[1] die selektive Extraktion des Kupfers als Dibenzyldithiocarbaminatkomplex mit einer 0,01%igen Lösung von Zinkdibenzyldithiocarbaminat in Tetrachlorkohlenstoff nach vorangehendem Aufschluß der organischen Substanz mit einer Mischung von konz. Schwefelsäure, 60%iger Perchlorsäure und konz. destillierter Salpetersäure (3:2:15). Der gelbe Cu-Komplex wird im Extrakt bei 440 mμ photometriert. Die Färbung des Extraktes ist ebenso wie die Reagenslösung lange Zeit stabil. Die Extraktion und die photometrische Bestimmung werden durch 10—50fache Überschüsse von Eisen, Kobalt, Mangan und Molybdän nicht gestört. Beim Aufschluß treten keine Cu-Verluste ein. — *Arbeitsvorschrift.* Man erhitzt 2 g Pflanzenmaterial in einem 100 ml-Kjeldahl-Kolben mit 3 ml konz. Schwefelsäure, 2 ml 60%iger Perchlorsäure und 15 ml konz. Salpetersäure mit kleiner Flamme bis zur Entfärbung der Lösung. Nach Abkühlung gibt man 2 ml Wasserstoffperoxydlösung hinzu, erhitzt bis zum Rauchen, verdünnt nach erneuter Abkühlung mit 10 ml Wasser und erhitzt wieder zum Rauchen. Die erkaltete Lösung überführt man mit 20 ml Wasser in einen Schütteltrichter, verdünnt auf 50 ml und schüttelt 1 min mit 20 ml einer 0,01%igen Lösung von Zinkdibenzyldithiocarbaminat in Tetrachlorkohlenstoff. Der Extrakt wird filtriert und bei 440 mμ gegen eine gleichartig behandelte Blindprobe gemessen. Die Cu-Konzentration entnimmt man einer Eichkurve, die man durch Extraktion von ungefähr 2 n schwefelsauren Lösungen bekannter Cu-Gehalte gewinnt. H. Specker

H. Westerhoff[2] schüttelt zur *Kupferbestimmung im Boden* 10 g Boden 2 Std mit 100 ml Salpetersäure (3:100). 25 ml des Filtrates werden zur Zerstörung der

[1] Analyst (London) **80**, 172—194 (1955). Chem. Res. Lab., Teddington, Middles. (England).

[2] Landwirtsch. Forsch. **7**, 190—193 (1955). Landw. Unters.-Amt, Oldenburg.

organischen Substanz mit 2 ml 0,5%iger Kaliumpermanganatlösung kurz erhitzt und durch Zugabe von 0,5 ml 5%iger Oxalsäure wieder entfärbt. Das gelöste Kupfer wird dann nach F. NYDAHL[1] mittels Na-diäthyldithiocarbaminat colorimetriert. Es ergaben sich befriedigende Übereinstimmungen mit der üblichen Salzsäureextraktionsmethode und der Aspergillusmethode nach STAPP und WATTER[2]. Als Grenzzahlen ergaben sich je 100 g Boden in mg Cu:

	bei Sandböden	bei Lehmböden
stark bedürftig	0 —0,20	0 —0,15
schwach bedürftig	0,21—0,35	0,15—0,25

Die Methode ist einfach und schnell durchzuführen. W. GRÜTZ

K. KROPIK[3] gibt eine *flammenphotometrische* Arbeitsvorschrift an, nach der *Calcium in Bodenauszügen* mit kohlensäurehaltigem Wasser bestimmt werden kann. Nach einer Diskussion der bekannten Störungen gibt der Verf. folgende *Vorschrift* an, bei der das Calcium durch Abscheidung als Oxalat von allen störenden Kationen und Anionen getrennt wird. 100 g Boden werden 1 Std in 250 ml kohlensäurehaltigem Wasser geschüttelt und filtriert. Aus 50 ml des Filtrats wird das Calcium durch eine gesättigte Ammoniumoxalatlösung in essigsaurer Lösung gefällt und 30 min zentrifugiert. Der Ca-Oxalatniederschlag wird in 10 ml 10%iger Salzsäure gelöst und mit Wasser auf 50 ml aufgefüllt. Diese Lösung wird in einem Flammenphotometer von B. Lange, Modell 4 (Ca-Interferenzfilter 622) zerstäubt. Als Heizgas diente Propan. — Die erforderlichen Eichlösungen werden hergestellt, indem man 50 g $CaCO_3$ in Salzsäure löst, mit Wasser auf 1000 ml auffüllt und diese Lösung mit Wasser im Verhältnis 1:10 weiter verdünnt. 25, 50, 75, 100 und 125 ml der Lösung werden auf je 500 ml mit kohlensäurehaltigem Wasser aufgefüllt. Zur Gewinnung der Eichkurve werden von den so vorbereiteten Eichlösungen je 50 ml demselben Arbeitsgang unterworfen wie die zu untersuchenden Proben selbst. In einer Tabelle sind Vergleichswerte angegeben zwischen titrimetrisch und flammenphotometrisch gefundenen Ca-Gehalten von zehn verschiedenen Proben, die gut übereinstimmen.
F. ROSENDAHL

Ein Mikroschnellverfahren zur Bestimmung von Quecksilber in Bodenproben oder biologischem Material beschreiben D. POLLEY und V. L. MILLER[4]. Das Verfahren beruht darauf, daß ein Überschuß einer alkoholischen Lösung von Ditolylquecksilber (oder ähnlicher Verbindungen) bei p_H 3,0—4,0 mit der zu bestimmenden Quecksilberverbindung ($HgCl_2$) nach der Gleichung $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2Hg + HgCl_2 \rightarrow 2CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot HgCl$ reagiert. Die Menge $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot HgCl$ wird nach dem Dithizonverfahren erfaßt. Die gewöhnlich vorkommenden Metalle stören nicht. 1 bis 100 μg Hg sind auf etwa 5% genau bestimmbar. — *Ausführung.* 1 g der feingesiebten (32 mesh) *Bodenprobe* wird in einer 125 ml-Flasche mit Rückflußrohr mit 5 ml bzw. bei mehr als 15% organisches Material enthaltender Erde mit 10 ml konz. Schwefelsäure unter ständigem Umschwenken gemischt. Dann gibt man tropfenweise 50%iges Wasserstoffperoxyd durch das Kühlrohr zu, wobei die bei jedem Zusatz entstehende Gasentwicklung abgewartet wird, bevor weiteres H_2O_2 zugegeben wird. Die Oxydation ist nach etwa 1½ Std beendet; der Inhalt

[1] Diese Z. **116**, 315 (1939).
[2] Landw. Forsch. **5**, 167 (1953).
[3] Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **70**, 138—140 (1955). Landw.-chem. Bundesversuchsanstalt, Wien II.
[4] Analyt. Chemistry **27**, 1162—1164 (1955). State College, Pugallup, Washington.
[5] Vgl. auch MILLER, V. L. u. D. POLLEY, Analyt. Chemistry **26**, 1274 (1954).

der Flasche ist dann farblos oder gelbgefärbt und auf Zusatz von 2 Tr. H_2O_2 erfolgt keine Reaktion mehr. Schließlich erwärmt man den Ansatz vorsichtig auf dem Mikrobrenner, fügt noch 20 min lang tropfenweise H_2O_2 zu, erhitzt nach dem letzten Zusatz 2 min zum Sieden, kühlt vorsichtig mit Kaltwasser und fügt 15 ml Wasser zu. Dann setzt man 3%ige Kaliumpermanganatlösung bis zum Auftreten einer beständigen Violettfärbung zu, spült das Kühlrohr mit Wasser nach und zerstört den Permanganatüberschuß mit 6 ml 20%iger Hydroxylaminhydrochloridlösung. Nach 15 min langem Stehen wird durch eine mittlere Glasfritte filtriert, mit n Natriumchloridlösung nachgewaschen und auf 100 ml ergänzt. Nun gibt man in einen Schütteltrichter von 250 ml, der soviel Wasser enthält, daß mit der zugesetzten Filtratmenge ein Volumen von 75 ml — bei Verwendung von 10 ml konz. Schwefelsäure von 150 ml — erreicht wird, soviel des Filtrates, daß dieses 17 bis 27 μg Hg enthält, stumpft durch Zusatz von 4 n Natriumacetatlösung auf p_H 3,0 bis 4,0 (mit Indicatorpapier gemessen) ab, setzt 2 ml einer heiß bereiteten Lösung von 20 mg Ditolylquecksilber (Eastman Kodak Nr. 1448) in 200 ml frisch destilliertem, neutralem Äthanol (bei Lichtabschluß 6 Wochen haltbar) zu und schüttelt 3mal um. Dann wird nach Zusatz von 9,5 ml $CHCl_3$ 1 min lang geschüttelt. Die $CHCl_3$-Schicht läßt man in einen 25 ml 0,3 n Essigsäure enthaltenden Schütteltrichter ab, setzt 1 ml Dithizonlösung (hergestellt durch Verdünnen einer Lösung von 10 mg Dithizon in 110 ml $CHCl_3$ mit 110 ml $CHCl_3$) zu und schüttelt 30 sec. Die untere Schicht wird abgelassen, auf 10 ml ergänzt und ihre Extinktion in einem Evelyn-photoelektrischem Colorimeter mit 620 mμ-Filter gegen Dithizonlösung als Blindprobe gemessen. Durch Vergleich mit einer durch analoge Behandlung von Lösungen mit bekanntem Hg-Gehalt erhaltenen Standardkurve wird der Quecksilbergehalt des Analysenmaterials bestimmt. — *Biologisches Material* wird ganz ähnlich behandelt wie die Bodenproben. Als Beispiele werden angeführt Fischmehl, Fruchtschalen, Weizenkörner, Fleisch. K. Söllner

Die oxidimetrischen Bestimmungsmethoden des Kohlenstoffs im Boden, bei denen der Kohlenstoff mit Dichromat in schwefelsaurer Lösung oxydiert und das nicht verbrauchte Dichromat titrimetrisch oder colorimetrisch erfaßt wird, werden von E. Welte[1] einer kritischen Betrachtung unterzogen. Die Versuche zeigen, daß ein kurzzeitiger Aufschluß bei Siedetemperatur (160—165° C), wie ihn z. B. U. Springer und J. Klee[2] vorschlagen, günstiger ist, als ein mehrstündiger Aufschluß bei niedrigerer Temperatur. Aber auch hierbei treten immer noch relative Fehler von etwa 10% auf, so daß das Verfahren für Humusbilanzversuche unbrauchbar ist. Die Analysenwerte werden ferner durch anorganische Bestandteile, z. B. Tonmineralien stark beeinflußt. Andere anorganische Stoffe, Fe^{II}, Mn^{II} usw., wirken selbst reduzierend. Dazu kommt, daß die organischen Bodensubstanzen oft sehr unterschiedliche Oxydationsfähigkeit besitzen. Die Berechnung des Kohlenstoffgehalts aus dem Dichromatverbrauch wird dann falsch, wenn in den organischen Substanzen das Verhältnis H:O nicht dem des Wassers entspricht und wenn die organische Substanz noch andere reduzierende Bestandteile, wie Eiweiß oder Schwefel enthält. — Nach Ansicht des Verf. erhält man einwandfreiere Werte, wenn man eine direkte Messung des gebildeten Kohlendioxyds durchführt.

G. Denk

Zur Bestimmung von Nitrat- und Ammoniakstickstoff in Böden geben R. Balks und I. Reekers[3] folgendes Verfahren an: *Zur Bestimmung des Nitratstickstoffs*

[1] Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **70**, 26—34 (1955). Univ. Göttingen.

[2] Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenhund. **64**, 1 (1953).

[3] Landwirtsch. Forsch. 8, 7—13 (1955). Joseph-König-Inst. d. Landwirtschaftskammer Westfalen-Lippe.

schüttelt man 20 g Boden mit 50 ml 1%iger Kaliumaluminiumsulfatlösung 15 min lang, filtriert, versetzt 2,5 ml des Filtrates mit 0,1 g 1,2,4-Xylenol, gibt 22,5 ml 90%ige Schwefelsäure zu, verdünnt nach 15 min mit 60 ml Wasser, kühlt ab, extrahiert mit 30 ml Äther, schüttelt den Extrakt 1 min mit 10 ml 5%iger Natronlauge und photometriert bei 433 mμ bzw. mißt bei Verwendung eines Filterphotometers mit dem Zeiss-Filter S 42 E. Die Eichkurve wird unter den gleichen Bedingungen mit KNO_3-Lösungen aufgestellt, die 0,005—0,15 mg NO_3 in 2,5 ml enthalten. Chloride beeinflussen in den im Boden vorkommenden Mengen die Nitratbestimmung nicht. Auf die Störung durch Nitrit muß keine Rücksicht genommen werden, da Nitrite im Boden praktisch nicht vorkommen. — Die *Ammoniumbestimmung* erfolgt colorimetrisch mit Nesslers Reagens unter Zusatz von Polyviol, das ein Ausflocken des gebildeten Hg_2NJ (Jodid der Millonschen Base) verhindert. Das Maximum der Farbtiefe wird allerdings erst nach 2 Std erreicht, weil das zugesetzte Polyviol die Reaktion stark verlangsamt. Zu 5 ml des Bodenextraktes (s. oben) fügt man 2,5 ml Polyviollösung (2 g Polyviol + 10 ml Glycerin löst man in 40 ml heißem Wasser, verdünnt auf 100 ml und filtriert), 17,5 ml Wasser, 2 ml 50%ige Seignettesalzlösung und 1 ml Nesslers Reagenslösung (Merck DAB 6) und mißt gegen eine gleichbehandelte, ammoniumfreie Lösung nach 20 min bei 420 mμ (Filter S 42 E). Die Eichkurve wird mit Ammoniumsulfatlösung (1 ml ~ 0,01 mg NH_4) unter den gleichen Bedingungen aufgestellt. K. Brodersen

E. R. Lemon und A. E. Erickson[1] weisen darauf hin, daß sich die *Diffusionsgeschwindigkeit von Sauerstoff im natürlichen Boden* mit Hilfe einer Platinmikroelektrode gut an Ort und Stelle messen läßt, wenn die Elektrode in den Boden gesenkt durch dessen Feuchtigkeit vollständig benetzt wird und nach Anlegen einer Spannung von —0,8 V gegen eine ebenfalls mit ihrer Überführung in den Boden eingesetzten Kalomelelektrode die Änderung der Stromstärke mit der Zeit verfolgt wird. Wird die Stromstärke zu bestimmten Zeitpunkten nach Anlegen der Spannung, z. B. 10 oder 20 sec später gemessen, so kann zwar im Laboratoriumsversuch auch der Sauerstoffgehalt ermittelt werden, im natürlichen Boden jedoch nicht, da zu viele Unbekannte das Ergebnis fälschen können. Wird aber stets die gleiche, frisch gesäuberte Mikroelektrode verwendet, dann werden unabhängig von der Meßanordnung auch an Ort und Stelle aus dem Charakter der Stromabnahme mit der Zeit gut vergleichbare Werte für die Diffusionsgeschwindigkeit von Sauerstoff im Boden erhalten, die insbesondere für Fragen der Abhängigkeit des Pflanzenwachstums von der Versorgung mit Sauerstoff durch den Boden von Interesse sind. K. Cruse

Den Gesamtschwefelgehalt im Boden im Bereich von 0,002—0,078% bestimmt A. Steinbergs[2] mit guter Genauigkeit durch Schmelzen der Bodenprobe mit Natriumperoxyd, Entfernung der störenden Ionen und Messung der durch das ausfallende Bariumsulfat entstehenden Trübung, wobei reproduzierbare Trübungsmessungen mit Hilfe von $BaSO_4$-Kurven erreicht werden[3]. — *Arbeitsvorschrift.* Man durchfeuchtet 0,500 g lufttrockenen Boden im Nickeltiegel mit Wasser, mischt mit 0,7 g Natriumperoxyd, läßt über Nacht im Trockenschrank bei 100° C stehen, gibt dann weitere 0,7 g Natriumperoxyd zu und schmelzt 5—7 min bei etwa 800° C. Hierauf löst man die Schmelze mit 100 ml heißem Wasser, fügt vorsichtig 10 ml konz. Salzsäure zu und dampft zur Trockne ein. Nach Zusatz von 20 ml

[1] Soil Sci. **79**, 383—392 (1955). Michigan State College (USA).

[2] Analyst (London) **80**, 457—461 (1955). Commonw. Scient. Ind. Res. Organis., Canberra (Australien).

[3] Siehe A. Steinbergs, Analyst **78**, 47 (1953); vgl. diese Z. **141**, 299 (1954).

kochendem Wasser und 10 ml Ammoniaklösung erwärmt man solange auf dem Wasserbad, bis der blaue Nickelammoniumkomplex zersetzt und Nickelhydroxyd ausgefallen ist. Der Inhalt der Schale wird nun in ein 100 ml-Zentrifugenglas gegeben und die Schale bis zu einem Gesamtvolumen von 50—60 ml mit Wasser nachgespült. Hierauf wird 15 min bei 2500 U/min zentrifugiert. Die überstehende Flüssigkeit wird in eine 200 ml-Abdampfschale abgegossen, der Zentrifugenrückstand nochmals mit 0,5 ml Ammoniaklösung und 30 ml Wasser durchgerührt, 20 min zentrifugiert und die überstehende Lösung mit der ersten vereinigt. Die gleiche Operation wird noch zweimal und zwar 25 min bei 2900 U/min und 30 min bei 3100 U/min wiederholt. Man verdampft die vereinigten Lösungen zur Trockne, spült den Trockenrückstand mit mehreren kleinen Portionen Wasser in einen 25 ml-Meßkolben, gibt 2 ml angesäuerte Glycerinlösung (5 ml Glycerin + 10 ml 10%ige Salzsäure in 100 ml Wasser) zu und füllt zur Marke auf. Nach Zugabe weiterer 2,0 ml Wasser schüttelt man kräftig, gibt dann den Kolbeninhalt in ein Zentrifugenglas, zentrifugiert 15 min bei 3000 U/min, dekantiert in einen 50 ml-Erlenmeyer-Kolben und filtriert den Rest in den gleichen Kolben. Ein Blindversuch wird gleichzeitig mit 0,5 g gereinigtem Quarzsand durchgeführt. Von der frisch hergestellten $BaCl_2$-Lösung mit Bariumsulfatkeimen (s. unten) pipettiert man 1 ml in einen 25 ml-Kolben, dessen Wände nicht angekratzt sein dürfen. Auch dürfen die Kolben während der anschließenden Ruhezeit nicht bewegt werden. Nach 2½ Std, oder Stehen über Nacht, gibt man die Proben und Teste (hergestellt mit Standardsulfatlösung 0,5435 g K_2SO_4/100 ml Wasser) in diese Kolben bis zum Endvolumen von 25 ml und schüttelt anschließend ½ min. Dann läßt man 60 bis 90 min stehen (nicht im direkten Sonnenlicht), schüttelt noch einmal und bestimmt die Trübung in einem Photometer unter Verwendung einer 1 cm-Küvette und eines Hilger 4508-Filters. — *Herstellung der Impfsuspension.* 23,0 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, 4,0 ml Standardsulfatlösung und 46,0 ml Wasser werden in dieser Reihenfolge in einen 150 ml-Erlenmeyer-Kolben gegeben. Anschließend löst man durch Erwärmen und kühlt schnell ab. In einem Probierglas läßt man 30 min stehen, hebert etwa 48 ml dieser Suspension in einen Erlenmeyer-Kolben, wobei der Heber 1 cm vom Boden und von den Wänden entfernt sein soll. Der Rückstand wird verworfen. Nach Zusatz weiterer 4,0 ml Sulfatlösung schüttelt man 1 min, läßt 45 min stehen, hebert ab, gibt erneut 4,0 ml Sulfatlösung zu, schüttelt 1 min, läßt 60 min stehen, verdünnt die abgeheberte Flüssigkeit in einem Meßzylinder auf 50 ml und verwahrt bei diffusem Licht. H. Schmidt, Wiesbaden

Qualitative Reaktionen auf einige Chloraminkomponenten beschreiben E. J. Quinn und J. V. Karabinos[1]. Es können folgende Stoffe bestimmt werden: *Chloramin T* (p-Toluolsulfochloramid-Natrium), *Halan* (1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydantoin), *Trichlorcyanursäure*, *Trichlormelamin* und *chloriertes Trinatriumphosphat*. — *Ausführung.* 1 g der Untersuchungssubstanz wird mit 6 ml 95%igem Alkohol bei 55° C 5 min behandelt. Man läßt den anorganischen Rückstand absitzen und dekantiert die klare Lösung, die die organischen Stoffe enthält. Die Lösung wird in 3 Teile geteilt, die getrennt untersucht werden. — *A. 2,4-Dinitrophenylhydrazinreagens.* Man löst 2 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 15 ml konz. Schwefelsäure, gibt 150 ml 95%igen Alkohol hinzu und füllt mit dest. Wasser auf 500 ml auf. — Zu einem Teil der zu untersuchenden Lösung wird das gleiche Volumen Reagens zugefügt und gut geschüttelt. Man läßt dann ohne zu schütteln 5 min stehen. Chloramin T gibt eine kirschrote Farbe, Halan und Trichlorcyanursäure geben innerhalb 5 min eine Trübung und nach 15 min einen Niederschlag. Trichlormelamin gibt eine klare gelbgrüne Lösung, während chloriertes Trinatrium-

[1] Chemist-Analyst 44, 49–50 (1955). Blockson Chemical Comp., Joliet, Ill. (USA).

phosphat keine sichtbare Reaktion gibt. — B. Der zweite Teil der Untersuchungslösung wird 5 min auf dem Wasserbad erhitzt. Bei Anwesenheit von Trichlormelamin fällt ein roter unlöslicher Stoff aus, Trichlorcyanursäure gibt einen weißen kristallinen Niederschlag. — C. 100 mg Brenzcatechin werden auf einmal zum dritten Teil der Untersuchungslösung gegeben. Die Lösung färbt sich innerhalb 1 min violett, wenn sie Chloramin T enthält, gelb bis gelbgrün mit Halan, rotbraun mit Cyanursäure und grün mit Trichlormelamin. Chloriertes Natriumphosphat gibt keine sichtbare Reaktion. — D. 100 mg der ursprünglichen Untersuchungssubstanz werden in 5 ml 10%iger Natronlauge gelöst und mit 0,5 ml 5%iger Kupfersulfatlösung versetzt. Es wird geschüttelt und der entstehende Niederschlag nach 2 min geprüft. Bei Anwesenheit von Chloramin T bleibt der Niederschlag blau, die überstehende Flüssigkeit hat eine violette Farbe. Mit Trichlormelamin wird der Niederschlag blaugrün, die Flüssigkeit ist nicht violett. Bei den anderen Stoffen ist der Niederschlag schwarz. H.-F. Kurandt

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Für die Isolierung von Arzneimitteln aus Suppositorien und Salben ist das übliche Extraktionsverfahren meist nicht anwendbar. N. Kreutzkamp[1] schlägt folgende Arbeitsweise vor: *Analyse von Suppositorien.* Man löst das zerkleinerte und gut getrocknete Zäpfchen in wasserfreiem Methylenchlorid, zentrifugiert, behandelt den Rückstand nochmal mit dem Lösungsmittel und wiederholt dies, bis keine weitere Auflösung mehr erkennbar ist. Der Rückstand enthält anorganische und organische Salze sowie Sulfonamide. Er wird nach dem Trocknen in üblicher Weise weiter untersucht. Das Filtrat wird auf dem Wasserbad verdampft und der Rückstand sorgfältig im Vakuumexsiccator getrocknet. Man unterwirft ihn dann einer Vakuumsublimation bei etwa 12 Torr und einer Ölbadtemperatur von 150—190° C. Dabei sublimieren die meisten Arzneimittel und können im Sublimat nach nochmaligem Sublimieren oder nach Umkristallisieren durch Schmelzpunktsbestimmung identifiziert werden. Die Sublimation wird in dem Apparat von B. Reichert[2] durchgeführt. — Für *Salben* ist das Sublimationsverfahren nicht geeignet, weil aus den Salbengrundlagen unter den Sublimationsbedingungen immer leicht siedende Anteile abdestillieren. Hier bewährt sich eine Adsorptionsmethode an Aluminiumoxyd („neutral" Woelm), durch das die Salbengrundlagen als Neutralstoffe viel schwächer adsorbiert werden als viele Arzneimittel. Zur Durchführung der Trennung löst man 1 g Salbe in 10 ml Lösungsmittel und gibt die Lösung auf eine Aluminiumoxydsäule von 8,5 cm Höhe (= 10 g Aluminiumoxyd), die vorher mit dem gleichen Lösungsmittel gesättigt wurde. Der Durchlauf soll 30 min dauern. Dann eluiert man mit demselben Lösungsmittel so, daß die Durchlaufzeit für je 5 ml 10 min beträgt. Alle untersuchten Salbengrundlagen werden mit etwa 25 ml Lösungsmittel eluiert, wobei Chloroform, Benzol und Äther meist gleichgut brauchbar sind (bei Adeps suillus eignet sich nur $CHCl_3$). Die Arzneimittel bleiben quantitativ auf der Säule zurück. Sie werden anschließend mit polaren Lösungsmitteln, die selbst gut an Aluminiumoxyd adsorbiert werden, zurückgewonnen, allerdings nicht immer quantitativ.

A. Kurtenacker

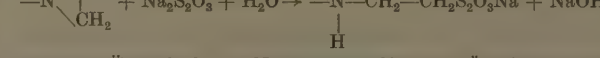
Über eine Bestimmungsmethode von Äthyleniminderivaten (die als *Krebsheilmittel* geprüft werden) berichten E. Allen und W. Seaman[3]. Äthyleniminderivate

[1] Dtsch. Apotheker-Ztg. **1955**, 640—642. Univ. Marburg/Lahn.

[2] Dtsch. Apotheker-Ztg. **1941**, 233.

[3] Analyt. Chemistry **27**, 540—543 (1955). Amer. Cyanamid Co., Bound Brook, N. J.

reagieren mit Thiosulfat nach folgender Gleichung:



Man gibt einen Überschuß von Natriumthiosulfat zum Äthyleniminderivat und fügt außerdem Salzsäure bis zum Erreichen des p_H-Wertes 4 (Optimum der Reaktionsgeschwindigkeit) hinzu. Die durch die Reaktion freiwerdende Natronlauge neutralisiert einen Teil der Salzsäure. Durch Bestimmung der verbrauchten Salzsäure kann die vorhandene Menge Äthylenimin bestimmt werden. — *Ausführung.* Zu ungefähr 3 Milliäquival. Äthyleniminderivat (1 Äqu. entspricht einer Äthyleniminogruppe), die genau eingewogen werden, gibt man 50 ml Thiosulfatlösung (20 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$ in 100 ml gelöst) und 1 Tropfen Methylorangeindicator. Man titriert mit 0,1 n Salzsäure bis p_H 4 (u. U. Vergleich mit einer mit Methylorange versetzten Pufferlösung vom p_H 4). Der Endpunkt der Titration muß mindestens 10 sec bestehen bleiben. Man läßt nun die Lösung ½ Std stehen, fügt einige Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu und titriert mit 0,1 n NaOH-Lösung bis zum Umschlagspunkt. Die ganze Operation wiederholt man als Vergleich ohne Äthyleniminderivat. Der Säureverbrauch minus dem Verbrauch an Alkali korrigiert durch die Vergleichsmessung, ist äquivalent den anwesenden Äthyleniminogruppen. Der Fehler der Bestimmung beträgt etwa ± 0,2%. H.-F. Kurandt

Die potentiometrische, nichtwäßrige Titration von Barbituraten (BB) in pharmazeutischen Zubereitungen beschreiben Ch. J. Swartz und N. E. Foss[1]. — *Arbeitsweise.* 0,1—0,2 g (genau gewogen) der gepulverten, BB-haltigen Zubereitung werden in einem Becherglas mit genau 5 ml Polyäthylenglykol 400 (PÄG 400) versetzt. Nach weiterem Zusatz von 45 ml Chloroform erfolgt nach Lösung des Arzneistoffes dessen Titration mit 0,1 n Natriummethylatlösung unter Verwendung des Fisher-Titrimeters. Präparate, die BB in Form ihrer Salze enthalten, werden in 10 ml Wasser gelöst, erforderlichenfalls filtriert und die Lösung nach dem Ansäuern in einem Schmall-Apparat erschöpfend mit $CHCl_3$ extrahiert. Die vereinigten Ausschüttelungen engt man auf 45 ml ein, fügt 5 ml PÄG 400 zu und titriert wie beschrieben. Auf analoge Weise isoliert man die BB aus Elixieren, Ampullenlösungen oder Suppositorien. Bei Durchführung der Bestimmungen der in der USP XV und N.F. X angeführten Barbiturate erreichten Verff. eine Genauigkeit von ± 0,1 bis 0,3%. K. Söllner

Die Methode zur Bestimmung des Gehaltes von m-Aminophenol (MAP) in p-Aminosalicylsaurem Natrium (PAS-Natrium) des „Codex français" (nach M. Sanz[2]) wird von J. Morise[3] mit dem Verfahren von M. Pesez[4] verglichen. Auf Grund der in zahlreichen Tabellen und Diagrammen zusammengestellten Befunde kommt Verf. zu dem Schluß, daß für handelsübliches PAS-Na, das normalerweise 0,1% und weniger MAP als Verunreinigung enthält, die Methode von Sanz viel besser geeignet ist, während höhere MAP-Gehalte (über 1%) in PAS-Na besser nach Pesez bestimmt werden. Er schlägt folgende Ausführung des Verfahrens von Sanz vor: In zwei gleiche Reagensgläser gibt man je 5 ml p-Nitranilin-Reagens (0,150 g in 1000 ml Methanol, nach Codex français), dann 0,5 ml 1%ige Natriumnitritlösung, schüttelt um und läßt 15 min bei Raumtemperatur stehen. Dann bringt man in das erste Glas 1 ml der ätherischen Lösung des zu

[1] J. Amer. Pharmac. Assoc., sci. Edit. **44**, 217—218 (1955). Univ. Baltimore, Mld.
[2] Pharmac. Acta Helvetiae **27**, 270 (1952).
[3] Ann. pharmac. franç. **13**, 333—349 (1955). Laboratoires Grémy, Paris.
[4] Bull. Soc. Chim. biol. **31**, 918, 1369 (1949); vgl. diese Z. **132**, 463 (1951).

analysierenden PAS-Na und 1 ml Methanol. Das zweite Glas wird mit 1 ml Äther und 1 ml einer Lösung von 0,005 g MAP in 1000 ml Methanol beschickt. Eine gegebenenfalls im ersten Glase entstehende Färbung darf nicht stärker sein als die im zweiten Reagensglase auftretende, was einem Höchstgehalt von 0,1% MAP in PAS-Na entspricht. K. Söllner

Eine colorimetrische Bestimmungsmethode für Hexylresorcin (HR) in pharmazeutischen Präparaten beschreibt J. Bosly[1]. 5 ml einer 0,2—1,2 mg HR enthaltenden wäßrigen Lösung werden nach Zusatz von 5 ml 15%iger Jodsäurelösung 30 min stehengelassen. Dann gibt man 5 ml 20%ige Natriumacetatlösung zu und führt den entstandenen Farbstoff durch 1minutiges Schütteln der Reaktionslösung mit 6 ml Benzol in dieses über. Von der mit Natriumsulfat getrockneten und filtrierten Benzollösung ermittelt man mit einem Unicam-Spektrophotometer bei 400, 380 und 350 mμ die Extinktion und vergleicht diese mit der analog behandelter Standardlösungen. HR-haltige Tabletten (etwa 0,15 g entsprechend) werden gepulvert, mit Chloroform extrahiert und dieses zur Trockne abgedampft. Mit dem in 500 ml Wasser aufgenommenen Rückstand führt man die beschriebene Reaktion durch. Von öligen HR-Zubereitungen löst man einen etwa 0,15 g HR entsprechenden Anteil in 30—40 ml Benzol und schüttelt die Verdünnung nacheinander mit 20 ml 0,25 n Natronlauge, 20 ml Wasser, dann 20 ml 0,05 n Natronlauge, 20 ml H_2O, 20 ml 0,005 n Natronlauge und 20 ml H_2O aus. Die vereinigten Auszüge werden in einen 500 ml-Meßkolben, der 6,2 ml 1 n Schwefelsäure und 250 ml Wasser enthält, gebracht, mit Wasser auf 500 ml aufgefüllt; die filtrierte Lösung wird zur colorimetrischen Messung benützt. K. Söllner

Zur Trennung von Phenobarbital und Aspirin überprüfte Th. E. Byers[2] das Verfahren von D. Barnes[3]. Er empfiehlt das Verfahren in der Form, wie es in der 8. Aufl. der Official Methods of Analysis der A.O.A.C. beschrieben ist.
A. Kurtenacker

Bei der Bestimmung der Ferulasäure, die eine der aktiven Komponenten von Cruculon (Takeda), einer Curcumapräparation, ist, stört nach T. Masuda, M. Asai und Y. Sawa[4] Vanillinsäure. Die beiden Stoffe werden papierchromatographisch getrennt und die abgetrennte Ferulasäure wird colorimetrisch mit diazotierter Sulfanilsäure bestimmt. Das beste Lösungsmittel für die papierchromatographische Trennung ist 2,5%ige wäßrige Lösung von Borsäure. A. Kurtenacker

Die Bestimmung des Santoningehaltes in Artemisia kurramensis Quazilbash erfolgt nach M. Yamagishi, I. Nakamura und K. Nakajima[5], indem man das Pflanzenmaterial mit Bariumhydroxydlösung extrahiert, den Extrakt mit Salzsäure ansäuert und mit Chloroform ausschüttelt. Die Chloroformlösung oder den Chloroformextrakt der Pflanze selbst läßt man durch eine Säule von aktiviertem Aluminiumoxyd oder Kohle fließen und bestimmt dann das Santonin mit Natriummethylat colorimetrisch. Man kommt mit 0,1 g Probe für die Bestimmung aus. Das Verfahren kann wegen seiner Einfachheit zur Verfolgung der Änderungen des Santoningehaltes während des Wachstums der Pflanze dienen. A. Kurtenacker

[1] J. Pharmac. Belgique, N. S. **10**, 109—112 (1955). Univ. Lüttich (Belgien).
[2] J. Assoc. off. agric. Chemists **38**, 635—637 (1955). Food a. Drug Administr., Dpmt. of Health, Education a. Welfare, Cincinnati 2, Ohio (USA).
[3] J. Assoc. off. agric. Chemists **34**, 566 (1951).
[4] J. pharmac. Soc. Japan **74**, 1347—1350 (1954) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.). Takeda Pharmaceutical Industries, Ltd., Osaka (Japan).
[5] J. pharmac. Soc. Japan **74**, 1354—1356 (1954) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Pharmaceutical Industries, Ltd., Takeda.

Nachweis von Insulin durch Ninhydrin. Erhitzt man Insulin mit Ninhydrin in einer Phosphatpufferlösung (p_H 7) einige Minuten im siedenden Wasserbade, so nimmt die Lösung eine kirschrote Färbung an. Wie B. STEMPEL[1] mitteilt, geben noch 0,5 iE Insulin eine deutlich sichtbare Reaktion. Bei längerem Erhitzen geht die Rotfärbung in Blau über, das für die aus dem Insulin abgespaltenen Aminosäuren typisch ist. Aneurin verhält sich ebenso wie Insulin[2]. A. KURTENACKER

Für die jodometrische Bestimmung von Ascaridol in Chenopodiumöl haben A. H. BECKETT und G. O. JOLLIFFE[3] eine quadratische Gleichung angegeben, mit deren Hilfe aus dem Verbrauch an Thiosulfatlösung genaue Werte für den Ascaridolgehalt ermittelt werden können. Da die Rechnung aber zeitraubend ist, veröffentlichen A. H. BECKETT und G. O. JOLLIFFE[4] jetzt eine Zahlentafel, aus der der Ascaridolgehalt ohne Rechnung abgelesen werden kann. A. KURTENACKER

Alkaloide. *Eine Zusammenstellung von Kristall- und Farbreaktionen, die sich zum Nachweis kleinster Mengen von Alkaloiden eignen,* wird von E. G. C. CLARKE und M. WILLIAMS[5] angegeben. Von den zahlreichen in der Literatur beschriebenen Reagentien für Kristallfällungen erwiesen sich nur die folgenden 21 als notwendig (Tab. 1). Sie sind zum Teil von den Verff. modifiziert worden.

Tabelle 1. *Reagentien für mikrochemische Nachweise*

Nr.	Reagens	Herstellung
1.	Goldbromid	5 g $AuCl_3$ + 5 g NaBr in 100 ml Wasser
2.	Goldbromid-Salzsäure	5 g $AuCl_3$ + 5 g NaBr in 100 ml konz. HCl
3.	Goldchlorid	5%ige Lösung
4.	Bleijodid	30%ige Bleiacetatlösung wird mit Essigsäure auf p_H 6 eingestellt und dann mit Bleijodid gesättigt
5.	Quecksilber(II)-chlorid	5%ige Lösung
6.	Pikrinsäure	5%ige Lösung
7.	Platinchlorid	5%ige Lösung
8.	Platinjodid	5 g $PtCl_4$ + 25 g NaJ in 100 ml Wasser
9.	Kalium-wismutjodid	5 g basisches Wismutnitrat + 25 g KJ in 100 ml 2%iger H_2SO_4
10.	Kalium-cadmiumjodid	1 g CdJ_2 + 2 g KJ in 100 ml Wasser
11.	Kaliumchromat	5%ige Lösung
12.	Kaliumhexacyanoferrat(II)-Salzsäure	1 Vol 1%ige Kaliumhexacyanoferrat(II)-lösung + 1 Vol 0,5 n Salzsäure
13.	Kaliumjodid	5%ige Lösung
14.	Kalium-quecksilberjodid	1,5 g $HgCl_2$ + 5 g KJ in 100 ml Wasser
15.	Kaliumpermanganat	2 g $KMnO_4$ in 100 ml Wasser + 5 Tr. sirup. H_3PO_4
16.	Kaliumtrijodid a)	2 g J_2 + 4 g KJ in 100 ml Wasser
17.	Kaliumtrijodid b)	0,1 g J_2 + 0,2 g KJ in 100 ml Wasser
18.	Kaliumtrijodid c)	1 g J_2 + 50 g KJ in 100 ml Wasser
19.	Natriumcarbonat	5%ige Lösung
20.	Natriumphosphat	5%ige Lösung von Na_2HPO_4
21.	Zinkchlorid	5%ige Lösung

[1] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **94**, 263 (1955). Recklinghausen.
[2] STEMPEL, B.: Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **90**, 372 (1951).
[3] J. Pharmacy Pharmacol. **5**, 869 (1953); vgl. diese Z. **145**, 450 (1955).
[4] J. Pharmacy Pharmacol. **7**, 606—607 (1955). Chelsea Polytechnic, London.
[5] J. Pharmacy Pharmacol. **7**, 255—262 (1955). Royal Veterinary College.

Tabelle 2. *Mikrochemischer Nachweis von Alkaloiden.*
(n.T.-Kristallbildung erfolgt gewöhnlich erst am nächsten Tag)

Alkaloid	Reagens Nr.	Kristalle	Alkaloid	Reagens Nr.	Kristalle
Aconitin	19	Rosetten	*Hydrastinin*	5	verzweigte Nadeln
	15	dichte Rosetten von Balken	*Hyoscyamin*	18	kleine Platten
				6	Nadelrosetten
Apomorphin	9	Nadelrosetten(n.T.)	*Morphin*	10	Nadeln
	1	gezackte Kreuze		16	orangefarb. Platten
Arecolin	9	rote Rhomboide	*Narcein*	17	f. Nadelbüschel
	6	kl. dichte Rosetten		4	fadenähnl. Nadeln
Atropin	18	Rhomboide und keilförm. Kristalle	*Narcotin*	19	kleine Rosetten
				11	gefiederte Rosetten
	6	Plattenbüschel	*Nicotin*	5	Blattrosetten
Brucin	7	Nadeln		6	verzweigte Nadeln
	11	Balkenbüschel	*Papaverin*	21	Plattenbüschel
Coffein	5	lange Nadeln		10	Blattrosetten
	3	kleine Balken	*Physostigmin*	2	dunkle gezackte Nadeln
Cinchonidin	19	kleine Rosetten			
	7	kleine Balken		4	gezackte Blätter
Cinchonin	19	Rosetten	*Pilocarpin*	7	traubenförm. angeordn. Platten
	8	gekrümmte Nadeln (n.T.)		1	gefiederte Rosetten
Cocain	4	gefiederte Rosetten	*Chinidin*	13	unregelm., öfters dreieck. Kristalle
	3	gezackte Nadeln			
Codein	10	Balkenrosetten		19	dichte Rosetten (n.T.)
	16	gefiederte Rosetten (n.T.)	*Chinin*	20	Nadeln
Cotarnin	5	lange Nadeln		8	gekrümmte gez. Nadeln (n.T.)
	7	Balken			
Ephedrin	9	verzweigte Nadeln	*Scopolamin*	9	Plattenrosetten (n.T.)
	7	gekrümmte glatte Nadeln		1	gez. gelbe Platten
Diacetylmorphin	5	feine verzw. Nadeln	*Spartein*	3	unregelm. kleine Blätter
	7	Rosetten		10	lange Platten
Homatropin	9	Büschel übereinanderlieg. Platten	*Strychnin*	14	keilf., manchmal gebog. Kristalle
	18	gezackte Platten		3	gefiederte Rosetten
Hydrastin	19	Rosetten	*Thebain*	19	Rosetten
	12	dichte Rosetten		7	Rosetten aus kleinen Platten
Hydrastinin	15	gezackte Blätter			

Für die Ausführung der Reaktionen empfehlen die Verff. folgende *Arbeitsweise.* Mit Hilfe eines Glasfadens bringt man je einen Mikrotropfen (etwa 0,1 μl) der Lösung des Alkaloids in 1%iger Essigsäure oder Salzsäure und des Reagenses auf ein rundes, absolut sauberes Deckgläschen, das zweckmäßig auf dem Ende eines kurzen, in einem Gummistopfen steckenden Glasrohrs ruht. Man mischt beide Tropfen und setzt einen Objektträger, auf den in geeignetem Abstand zwei Bruchstücke eines Deckglases aufgeklebt sind, deren Außenflächen man mit etwas Gummi arabicum-Lösung befeuchtet hat, umgekehrt so auf das Deckglas, daß dieses an den Stützflächen haftet. Dann kehrt man das Ganze wieder um und betrachtet

den hängenden Tropfen bei schwacher Vergrößerung unter dem Mikroskop. Sobald ein kristalliner oder amorpher Niederschlag auftritt, umrandet man das Deckglas mit Gummi arabicum-Lösung, um eine weitere Verdunstung des Tropfens zu verhindern. Wenn sich zunächst kein Niederschlag bildet, verschließt man das Deckglas trotzdem und beobachtet von Zeit zu Zeit innerhalb der nächsten 24 Std. Die Anwendung der Reagentien zum Nachweis der bekanntesten Alkaloide und die dabei entstehenden Kristallformen sind aus Tab. 2 (S. 69) ersichtlich.

Die Empfindlichkeit der Reaktionen liegt zwischen 0,01 und 0,5 μg, beim Strychninnachweis mit Reagens 14 bei 0,001 μg. — Die bekannten Farbreaktionen mit Ammoniumvanadat, Selendioxyd oder Ammoniummolybdat werden zweckmäßig so ausgeführt, daß man je einen Mikrotropfen der Alkaloidlösung mit einem Mikrotropfen der 0,5%igen wäßrigen Lösung des Reagenses mischt, zur Trockne eindampft und dann den Rückstand mit Hilfe eines Glasfadens mit konz. Schwefelsäure befeuchtet. Man führt die Reaktion unter dem Mikroskop auf einem Opalglas von der Größe eines Objektträgers aus, das man zwecks leichteren Auffindens des Trockenrückstandes mit Markierungslinien versehen hat. In ähnlicher Weise werden die Farbreaktionen nach Vitali und Marquis unter dem Mikroskop ausgeführt. Ihre Empfindlichkeit liegt dann in der Größenordnung von 0,1 μg. H. Sperlich

Bestimmung und Trennung von organischen Verbindungen besonders Alkaloiden mit Hilfe von Ionenaustauschern. Nach eingehender Erörterung der Grundlagen des Verfahrens empfehlen G. Thomas und P. Roland[1] schwach saure Harze (mit Carboxylgruppen), die die Alkaloide aus wäßriger Lösung quantitativ binden. Freie Säuren dürfen auch nicht spurenweise in der Lösung vorhanden sein. Sie werden durch einen vorgeschalteten basischen Austauscher entfernt. Alkalisalze organischer Säuren (z. B. Benzoate), stören ebenfalls. Man beseitigt sie mit einem stark basischen Harz in der Chloridform. Benzoesäure wird zurückgehalten, die äquivalente Menge Chlor-Ion geht als NaCl in Lösung. Die Harze werden in Glasröhren (16,5 × 1,5 cm) gefüllt, die unten mit einer Glasfritte abgeschlossen sind. Man wäscht die Harze zunächst mit den später zu verwendenden Lösungsmitteln. Die Regenerierung der sauren Harze erfolgt mit Salzsäure und darauffolgendes Waschen mit Wasser bis zum Ausbleiben der Chlorreaktion. Die Glasfritten werden mit Chromsäure-Schwefelsäure gereinigt. Um beim Eluieren mit wenig Flüssigkeit auszukommen, verwenden die Verff. einen Apparat (Abb. im Original), der eine Modifikation des Soxhletschen Extraktionsapparates ist und ihm in der Arbeitsweise ähnelt. Die Harzsäule in dem Glasrohr kommt an Stelle der üblichen Filterhülse in den Mittelteil des Apparates. Das Elutionsmittel befindet sich im unteren Kolben, im Rückflußkühler werden die Dämpfe des Elutionsmittels kondensiert, tropfen in den Mittelteil und fließen von hier über den Heber zeitweise in den Kolben zurück. — *Analyse eines Gemisches von Papaverin—Codein—Natriumbenzoat.* Man verwendet eine Lösung mit etwa 10 mg jedes Bestandteils, verdünnt mit Wasser auf etwa 250 ml und läßt die Lösung durch die folgendermaßen aufgebaute Säule fließen: In das mit Frittenplatte abgeschlossene Glasrohr von der oben angegebenen Größe bringt man 5 g von dem schwach sauren Carbonsäureharz IRC 50; in ein eingeschobenes, passendes Rohr, das ebenfalls unten mit Glasfritte abgeschlossen ist, kommen 2 g schwach alkalischer Austauscher (IR 4 B), darüber, durch eine Papierfilterscheibe getrennt, 8 g stark basischer Austauscher (IR 400) in der Chloridform (mit Salzsäure gesättigt und dann bis zum Verschwinden der Chlorreaktion im Filtrat gewaschen). Nachdem die Alkaloidlösung durchgelaufen ist, wäscht man mit 150 ml Wasser nach (das Filtrat darf keine Chlor-

[1] Pharmac. Weekbl. **90**, 129—138 (1955). Lab. d'anal., des médicaments Brüssel.

reaktion mehr zeigen), verdünnt im 500 ml-Meßkolben zur Marke, bestimmt in einem aliquoten Teil den Chlorgehalt durch Titration und berechnet daraus den Natriumbenzoatgehalt. Dann wäscht man die Säule mit 80—90 ml Methanol, um die adsorbierten Alkaloide aus der inneren Röhre zu entfernen, nimmt diese Röhre heraus und bringt das äußere Rohr mit dem sauren Austauscher in den Elutionsapparat. Hier behandelt man 2 Std lang mit dem Waschmethanol und eluiert dadurch das schwach basische *Papaverin* fast vollständig. Von der mit Wasser auf 200 ml verdünnten Lösung versetzt man 20 ml mit 10 ml n Salzsäure, verdünnt mit Wasser auf 100 ml und mißt die Extinktion bei 310 mμ. Nach Abzug eines in einem Parallelversuch festgestellten Blindwertes berechnet man den Papaveringehalt auf der Grundlage $E^{1\%}_{1cm} = 220$. Zur *Codein*bestimmung eluiert man anschließend 5 Std lang mit 70 ml verdünnter Essigsäure (PB IV), versetzt die Lösung mit 20 ml n Salzsäure und füllt mit Wasser auf 200 ml auf. Die Messung erfolgt bei 284 mμ, außerdem aber auch bei 310 mμ. Eine bei 310 mμ festgestellte Extinktion rührt von restlichem Papaverin her (Codein zeigt bei 310 mμ praktisch keine Absorption). Man korrigiert mit der Restextinktion den Papaverinwert und zieht sie nach Multiplikation mit 0,74 von dem Extinktionswert bei 284 mμ ab. Aus der verbliebenen Extinktion wird auf der Grundlage $E^{1\%}_{1cm} = 54$ Codein berechnet. Die Resultate sind auf wenige Prozente genau. A. Kurtenacker

Eine polarographische Untersuchung von Papaverin hat V. D. Bezuglyj[1] durchgeführt. Die Papaverin-Alkoholösung (0,0063 Mol Papaverin in 1 l 96%igem Alkohol) wird in 0,01 n (0,02 m oder anderer Konzentration) $N(CH_3)_4OH$-Wasser- oder Alkohollösung gegeben und die entsprechenden polarographischen Wellen von Papaverin nach dem Messen graphisch aufgetragen. Äthylalkoholzusatz der $N(CH_3)_4OH$-Wasserlösung verbessert die Form der polarographischen Welle von Papaverin (Maxima treten nicht auf). Quantitative Papaverinbestimmung kann auch in Papaverin-Codeinmischung durchgeführt werden. Martha Wildau

In galenischen Präparaten können Papaverin und Dihydron nach B. Salvesen, L. Domange und J. Guy[2] mittels UR-Spektroskopie nebeneinander bestimmt werden. Die Verff. benutzen für das Papaverin (Base) die Bande bei 6,25 μ, für das Dihydron (Base) die starke Absorption bei 5,79 μ. Die gegenseitige Überlagerung der UR-Spektren bei diesen Wellenlängen wird bei der Berechnung der Gehalte berücksichtigt. — *Ausführung der Bestimmung.* Man verdünnt den Inhalt einer Ampulle mit Wasser auf etwa 10 ml, versetzt mit einem Überschuß von Ammoniak und schüttelt die freien Basen mehrfach mit Chloroform aus. Man dampft zur Trockne ein und nimmt mit genau 5 ml Chloroform auf. Aus der gemessenen Absorption berechnet man nach einer Eichkurve die gesuchte Konzentration (D 0,3 mm). Feste Substanzen (Suppositorien) werden in der Wärme mit verdünnter Salzsäure dreimal extrahiert, der wäßrige Auszug wird mit 10 ml Petroläther geschüttelt und dann wie oben weiterbehandelt. Die Methode ist anwendbar bis 7,5 mg Dihydron und 25 mg Papaverin/ml. Der relative Fehler in reinen Ausgangslösungen beträgt 3 bzw. 1%. Eine UR-Bestimmung der beiden Alkaloide nach chromatographischer Abtrennung ergab die gleichen Werte wie bei der Extraktion der Basen mit Chloroform. H. Specker

---

[1] Ž obšč. Chim. (J. allgem. Chem.) **24**, 2190—2195 (1954) [Russisch]. Wiss. chem.-pharm. Inst., Charkov (UdSSR).

[2] Ann. pharmac. franç. **13**, 354—359 (1955). Lab. national de Controle des Médicaments und Faculté de Pharmacie, Paris.

Über die Titration von Morphin und seinen Derivaten in nichtwäßriger Lösung berichten T. Kashima, H. Asahina und Y. Shiuchi[1]. Die Titrationen werden in wasserfreier Essigsäure mit Perchlorat potentiometrisch an einer Kalomelelektrode oder visuell mit Kristallviolett als Indicator ausgeführt. Morphin und seine Derivate werden dabei bestimmt durch die Basizität der Methylamingruppe. Die Hydrochloride können nach Zugabe von etwas mehr als der äquivalenten Menge Quecksilber(II)-acetat ebenso genau bestimmt werden. Ein Überschuß von Quecksilber(II)-acetat hindert kaum die Titration. Phosphate und Sulfate können auf diese Art nicht genau erfaßt werden. *Codeinsulfat* wird als 1 Äquivalent titriert, weil die erste Dissoziationsstufe von Schwefelsäure groß, die zweite aber in wasserfreier Essigsäure sehr klein ist. Morphin, Äthylmorphin, Codein, Hydrocodein und 3,6-Diacetylmorphin haben ähnliche Basizitäten in wasserfreier Essigsäure, während die Basizität von Thebain stärker ist. A. Kurtenacker

Bei der Bestimmung von Morphin mit Hilfe von Ionenaustauschern wird das Alkaloid nicht immer quantitativ eluiert. C. H. van Etten[2] findet, daß folgende Faktoren für die vollständige Elution des Morphins (und anderer Verbindungen, wie *Lysin, Codein, Narcotin und Thiamin*) von Austauscherharzen entscheidend sind: Grad der Vernetzung des Harzes, Größe des Ions, p_H-Wert des Eluiermittels (besonders bei Ampholyten) und die Wirkung der Konzentration des Eluiermittels auf die Quellung des Harzes. Für Morphin wird gefunden: bei starken Kationenaustauschern, z. B. Dowex 50, nicht mehr als 4% Divinylbenzol (DVB) zur Vernetzung, bei starken Anionenaustauschern, z. B. Dowex 1, nicht mehr als 1% DVB. Als Eluiermittel dient bei Kationenaustauschern Natronlauge oder Ammoniak, bei Anionenaustauschern Essigsäure (viel besser als Salzsäure). R. Klement

Die Tatsache, daß unhydrierte Mutterkornalkaloide im filtrierten UV-Licht eine blaue Fluorescenz zeigen, benützen I. Gyenes, Gy. Szendei, B. Stefkó und M. Németh[3] zur *fluorimetrischen Bestimmung des unhydrierten Alkaloidgehaltes von hydrierten ergotoxinartigen Mutterkornalkaloiden*. Die Messungen werden mit dem Pulfrichschen Fluorimeter ohne Farbfilter, mit dem Fluorescenz-Standard „Pulfrich-D" ausgeführt. Es werden 50 mg des hydrierten Mutterkornalkaloids in 2 ml 1%iger alkoholischer Äthansulfosäure gelöst und mit Wasser (25° C) auf 200 ml verdünnt. Anteile dieser Lösung füllt man in 50 ml-Bechergläser von 37,5 bis 38 mm ⌀ und mißt im Fluorimeter die Stärke des Fluorescenzlichtes. Da diese von der Temperatur abhängig ist, wird die Temperatur mit einem Ultrathermostaten geregelt. Bei einem Gehalt von 40 bis 5% unhydriertem Produkt beträgt die Genauigkeit ± 2%, zwischen 5 bis 2% etwa ± 10% und unterhalb 2% ist das Ergebnis nur ein angenähertes. J. Plank

Sinomenin aus *Sinomenium acutum Rehd. et Wils*, wurde polarographisch von M. Maturová, O. Tělupílová-Krestýnová und F. Šantavý[4] untersucht. Das Alkaloid liefert im ganzen p_H-Bereich des Britton-Robinson-Puffers eine sehr gut ausgeprägte polarographische Kurve, deren Höhe zwei Elektronen entspricht. Sie bestätigt auch für dieses seltene Morphinalkaloid, daß Stoffe dieser Gruppe mit einer Ketongruppe in Konjugation zu einer Doppelbindung sich gut polaro-

[1] J. pharmac. Soc. Japan **75**, 329—331 (1955) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) National Hygienic Lab. Tokyo (Japan).

[2] Analyt. Chemistry **27**, 954—957 (1955). U.S. Dpmt. of Agric., Peoria, Ill.

[3] Magyar Kémiai Folyóirat **61**, 237—239 (1955) [Ungarisch]. (M. engl. Zus.fass.) Kőbányai Gyógyszerárugyár, Budapest.

[4] Chem. Listy **49**, 566—567 (1955) [Tschechisch]. Univ. Olmütz.

graphisch reduzieren lassen und nur eine einzige Zweielektronenwelle bieten. Das polarographische Verfahren dürfte sich zur quantitativen Bestimmung von Sinomenin in Pflanzenmaterial und in pharmazeutischen Zubereitungen eignen.

H. Freytag

Über die Isolierung kleinster Alkaloidmengen aus Blut mit Hilfe der Elektrodialyse berichtet F. R. Preuss[1]. Verf. verglich zunächst an Hand von Modellversuchen mit Chininsulfat unter Verwendung der Universalapparatur nach Manegold[2] die Wirksamkeit von Dialyse und Elektrodialyse und stellte dabei fest, daß die Wanderungsgeschwindigkeit des Alkaloids bei der Elektrodialyse wesentlich höher ist. Im Dialyseversuch waren in 640 ml Spülflüssigkeit etwa 12%, im Elektrodialyseversuch dagegen 85% des eingesetzten Chininsulfats enthalten. Dabei erfolgte die Abtrennung des Chinins nach einer kurzen Anlaufszeit zunächst sehr rasch, um sich dann nur allmählich dem theoretischen Wert zu nähern, während bei der Dialyse ein kontinuierliches Ansteigen beobachtet wurde. Durch Verwendung einer größeren Menge Spülflüssigkeit konnte die Ausbeute bei der Elektrodialyse auf über 85% gesteigert werden. H. Sperlich

Ausführung[3]. Aus einer über der Apparatur nach Manegold aufgestellten Flasche leitet man 0,02 n Weinsäurelösung als Spülflüssigkeit in den Kathodenraum. Die Strömungsgeschwindigkeit der Weinsäurelösung wird so reguliert, daß aus dem Ablaufrohr 70 Tropfen/min wieder abfließen. Die beiden miteinander in Verbindung stehenden Zellen im Anodenraum werden mit eisgekühltem destilliertem Wasser beschickt. Danach legt man an die Elektroden Gleichstrom mit einer Spannung von 60—80 V, gibt in die Füllkammer die ebenfalls eisgekühlte Blutprobe mit dem Arzneistoff bzw. Gift und sammelt von diesem Zeitpunkt an das aus dem Ablaufrohr austretende Dialysat in einem Meßgefäß. Eine in der Füllkammer eingebaute Kühlspirale, durch die eisgekühltes Leitungswasser fließt, sorgt während der Dialyse für Abführung der Joule'schen Wärme. Aus dem erhaltenen, im allgemeinen farblosen und klaren Dialysat, dessen Menge man unter den angegebenen Versuchsbedingungen auf 1 Liter beschränkt, isoliert man die Wirkstoffe mit einem geeigneten Lösungsmittel im Perforator. Nach Untersuchungen von Preuss liefert die *elektrodialytische Abtrennung von Benzedrin, Dolantin, Polamidon, Morphin und Chinin aus Blut* wesentlich höhere Ausbeuten als nach dem sonst üblichen Trichloressigsäureverfahren oder nach der STAS-Methode.

B. Schühlein

4. Analyse von biologischem Material

Aminosäuren. S. Moore und W. H. Stein[4] beschreiben eine Methode der *chromatographischen Bestimmung von Aminosäuren* an 4% vernetzten, sulfonierten Polystyrolharzen und Eluierung mit Puffern von kontinuierlich zunehmenden p_H-Werten und Ionenstärken. Das Verfahren ist eine Verbesserung früherer Arbeiten der Verff.[5] Bei Säulen von 150 cm Harzlänge können 50 Komponenten eines synthetischen Gemisches sowie auch Mischungen von Peptiden und Aminosäuren in einem Gang getrennt werden. Die Verbesserung des Ninhydrinreagenses und die Bestimmung ninhydrinpositiver Substanzen im Blutplasma, Gewebeextrakten

[1] Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **60**, 195–203 (1955). Univ. Freiburg/Br.
[2] Hersteller: Membranfiltergesellschaft Göttingen.
[3] Preuss, F. R.: Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **60**, 220—234 (1955).
[4] J. biol. Chemistry **211**, 893—906 (1954). Rockefeller Inst. Med. Res., New York.
[5] J. biol. Chem. **192**, 663 (1951); vgl. diese Z. **136**, 371 (1952).

und Proteinhydrolysaten werden in besonderen Arbeiten beschrieben[1]. — *Methode.* Dowex 50-X4 (200—400 mesh) wird mit Salzsäure und Natronlauge gewaschen[2]. Nach $^1/_2$stündigem Absitzen werden 200 ml des Harzes (Natriumsalz) für 2 Säulen in einem BÜCHNER-Trichter mit 1 l Natronlauge und dem größeren Teil von 1 l 0,2 n Puffer p_H 5 (1:10 Verdünnung des 2 n Puffers p_H 5) gewaschen und mit dem Rest des Puffers verrührt. Die Suspension wird in Fraktionen von 20 bis 30 cm Höhe wie früher geschildert in die 165 × 0,9 cm Säulen gegossen (Abziehen des überstehenden Puffers nach Absitzen einer jeden Fraktion). Die Durchlaufgeschwindigkeit der fertigen Säule soll 5—8 ml/Std bei 15 cm Druck betragen. Es wird mit 0,2 n NaOH-Lösung + 0,5% BRIJ 35 (Polyoxyäthylen-laurylalkohol) durchgewaschen. 24 Std vor Gebrauch der Säule wird sie mit dem Puffer p_H 3,1 oder 2,2 (je nach dem zu analysierenden Gemisch) beschickt, bis der p_H-Wert der auslaufenden Flüssigkeit gleich dem der aufgegebenen ist. 1 ml der zu analysierenden Lösung (2,5 mg des Aminosäuregemisches) von p_H 2—2,5, wird mit Puffer p_H 2,2 eingewaschen. Darauf folgt Puffer p_H 3,1. Die Säulen, die mit einem Heizmantel umgeben sind (t = 30° C), werden über dem Fraktionssammler befestigt; es werden 0,5—2 ml-Fraktionen aufgefangen (8 ml/Std). Nach Erscheinen des Serins wird die Temperatur auf 50° C gesteigert und nach dem Doppelten der Milliliter des Asparaginsäuremaximums werden p_H und Ionenstärke des eluierenden Puffers kontinuierlich durch Zumischen des Puffers 5,1 gesteigert. Zur Trennung von Tryptophan und Arginin wird die Temperatur nach Histidin auf 75° C gebracht. Die Proben (0,5—2 ml) werden mit 1 ml Ninhydrinreagens ohne vorherige Neutralisierung (Beschreibung s. Fußn. 1) versetzt und gegen bestimmte Blindwerte aus der Säule gemessen. Die Methode wurde an einem synthetischen Gemisch (18 Aminosäuren) erprobt, wobei durchschnittlich 97—100% der Theorie wiedergefunden wurden (außer Methionin, das trotz Thiodiglykolzusatzes nur zu 90% nachgewiesen werden konnte). Verff. bestimmten bis 50 Verbindungen in einem Chromatogramm, wobei die sich überlagernden Berge zum Teil durch weitere Chromatographie getrennt wurden. Die Chromatogramme sind nicht ganz genau reproduzierbar, da das Harz etwas verschieden ausfällt. Man kann dem durch Verwendung von Harzgemischen mit etwas verschiedener Vernetzung abhelfen (X 4,2). — Zusammensetzung der verwendeten Puffer: Puffer p_H 2,2: 105 g Citronensäure × H_2O + 42 g NaOH + 80 ml konz. Salzsäure in 5 l. Puffer 3,1: 714 g Citronensäure × H_2O + 282 g NaOH + 393 ml konz. Salzsäure in 34 l. Puffer 5,1: 3570 g Citronensäure + 730 g Eisessig + 1600 g NaOH + 4630 g Natriumacetat × $3H_2O$ in 34 l.

P. N. CAMPBELL, S. JACOBS, T. S. WORK und T. R. E. KRESSMAN[3] empfehlen für *die Trennung von Aminosäuren an sulfonierten Polystyrolharzsäulen* eine Arbeitsweise, die dem Verfahren von S. MOORE und W. H. STEIN[4] ähnelt. Die Verff. verwenden das Harz Zeokarb 225 mit 5%iger Vernetzung (Quellungsvermögen, „water regain" W.R. = 1,55[5]) und erzielen damit bei einer Korngröße von 200—400 mesh und der Gradient-Elution mit Natriumcitratpuffer nach S. MOORE und W. H. STEIN[4]

[1] MOORE, S., and W. H. STEIN: J. biol. Chem. **211**, 907 (1954); vgl. diese Z. **148**, 305 (1955/56). — STEIN, W. H., and S. MOORE: J. biol. Chem. **211**, 915 (1954); vgl. diese Z. **151**, 79 (1956). — TALLAN, H. H., S. MOORE and W. H. STEIN: J. biol. Chem. **211**, 927 (1954). — HIRS, C. H. W., W. H. STEIN and S. MOORE: J. biol. Chem. **211**, 941 (1954); vgl. diese Z. **151**, 80 (1956).

[2] J. biol. Chem. **192**, 663 (1951); vgl. diese Z. **136**, 371 (1952).

[3] Chem. and Ind. **1955**, 117 Natio. Inst. Med. Res. und Permutit Co., Ltd., London.

[4] J. biol. Chem. **192**, 663 (1951); **211**, 893 (1954); vgl. diese Z. **136**, 371 (1952); **151**, 73 (1956).

[5] Vgl. K. W. PEPPER: J. appl. Chem. **1**, 124 (1951).

eine ausgezeichnete Trennung der Aminosäuren. Ferner haben sie an 0,9 × 150 cm-Säulen (Zeokarb 225, W.R. 2,3, bei 40° C [Wassermantel]) *Asparaginsäure, Threonin, Serin, Prolin, Glutaminsäure, Glycin, Valin, Methionin, Leucin, β-Alanin, Tyrosin und Phenylalanin* (nicht vollständig), *Lysin, Histidin und Arginin* (Elutionsreihenfolge) getrennt. Anfangs wird mit 0,2 m Natriumcitratpuffer (p_H 3,15), dann nach Erscheinen des Alaningipfels mit einem Zusatz von 2,0 m Natriumcitratpuffer (p_H 5,0) zu den im Vorratsgefäß noch vorhandenen 500 ml des p_H 3,15-Puffers, eluiert. (Die Puffer enthalten 0,5% Thiodiglykol und 0,05% BRIJ 35 als Netzmittel.) Die Durchlaufszeit beträgt 4 ml/Std. 1360 Fraktionen von 0,85 ± 0,01 ml werden entnommen. Die Trennung ist vom W.R.-Wert des Harzes abhängig. Ideal ist ein W.R.-Wert zwischen 1,55 und 2,3.

Hildegard Zimmermann-Telschow

T. H. J. Huisman und P. C. van der Schaaf[1] geben zur *Trennung und Bestimmung der Aminosäuren in Eiweißhydrolysaten* (Urin und Blut) ein Verfahren an, das ebenfalls eine Modifikation der Arbeitsweise von S. Moore und W. H. Stein[2] ist. Als Ionenaustauscherharz dient „*Zerolit 225*" (englische Bezeichnung „*Zeo-Karb 225*") mit 6% Vernetzungsgrad. Eluiert wird nach dem Prinzip der Gradient-Elutionsanalyse, d. h. mit kontinuierlich gesteigerter Konzentration des Eluenten (die Theorie dieses Verfahrens wird eingehend erläutert). Die Absorptionssäule (0,9 cm ∅, 150 mm Höhe) ist von einem Heizmantel umgeben. Die Säule wird ohne Anwendung von Druck mit einer Suspension des vorbehandelten Harzes (Korngröße $< 50\,\mu$) in dem doppelten Volumen 0,2 m Citratpuffer von p_H 3,1 beschickt. Die Verbindungen zwischen Säule, Mischer und Reservoir sind durch Polythenschläuche hergestellt. Der Druck, mit dem die Lösungen durch die Säule gepreßt werden, wird durch ein Quecksilberventil geregelt. Man bringt 1—2 ml Eiweißhydrolysat (p_H 2,0) auf die Säule (entsprechend 10—15 mg ursprünglichem Eiweiß), läßt zunächst etwa 10 ml 0,2 m Citratpuffer mit p_H 2,0 steigend bis p_H 2,5 nachfließen und drückt hierauf aus dem Mischer 0,2 m Natriumcitrat-Citronensäurepuffer von p_H 3,1 nach (der Puffer enthält 5 ml Thioglykol und 10 ml 33%iger wäßriger Lösung von „BRIJ 35" je Liter). Die Durchflußgeschwindigkeit soll 5 ml je Stunde betragen. Nachdem Asparaginsäure, Threonin und Serin eluiert sind, tauscht man im Vorratsgefäß den 0,2 m Puffer gegen einen 10mal konzentrierteren, also 2 m Puffer mit dem höheren p_H-Wert von 5,5 aus, der dann mit derselben Geschwindigkeit, mit der das Eluat aus der Säule ausfließt, in den Mischer gedrückt wird. Man eluiert bis im ganzen 1100 ml Lösung durchgeflossen sind. Die Temperatur wird während dieser Zeit auf 37° C gehalten, danach wird sie auf 75° C erhöht. Die gesamte Versuchsdauer beträgt etwa 10 Tage. Die Eluate werden in Fraktionen von 1,6 ml (Zeitdauer 20 min) gesammelt, die Gehaltsbestimmungen erfolgen mit der Ninhydrinreaktion. Das Verfahren gestattet eine vollkommenere Trennung der Aminosäuren als sie bisher möglich war; so werden Prolin, Cystin glatt abgetrennt, die basischen Aminosäuren werden mit den anderen auf derselben Säule erhalten, während für sie früher eine besondere Säule notwendig war. Wegen der Steilheit der Konzentrationsspitzen kommt man mit verhältnismäßig wenig Fraktionen bei der Analyse aus. A. Kurtenacker

W. Gerok[3] stellte eingehende Untersuchungen über *die quantitative papierchromatographische Bestimmung der Aminosäuren in Proteinhydrolysaten* an. Die Untersuchungen beziehen sich auf die Eigenschaften der Farbreaktion, die verlust-

[1] Chem. Weekbl. **1955**, 2—6 [Holländisch]. Reichsuniv. Groningen (Holland).

[2] J. biol. Chemistry **192**, 663 (1951); **211**, 893 (1954); vgl. diese Z. **136**, 371 (1952); **151**, 73 (1956).

[3] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **299**, 112—128 (1955). Univ. Zürich (Schweiz).

freie Lokalisation der Aminosäureflecken auf dem Chromatogramm und die quantitative Trennung und verlustfreie Wanderung der Aminosäuren. Es ist kaum möglich, alle Aminosäuren auf einem einzigen *zweidimensionalen* Chromatogramm mit genügender Genauigkeit quantitativ zu erfassen. Man fertigt zweckmäßig 2 Chromatogramme an; Chromatogramm A mit geringer Distanz zwischen Start und Frontlinie ist für die rasch wandernden Säuren (*Leucin, Isoleucin, Phenylalanin, Valin, Methionin, Prolin*) bestimmt, Chromatogramm B mit ziemlich großer Distanz Start-Frontlinie für die langsam wandernden Aminosäuren (*Glycin, Serin, Glutaminsäure, Asparaginsäure, Cystein, Lysin, Histidin, Oxyprolin*). Gewisse Säuren mit mittleren R_f-Werten (*Alanin, Threonin, Tyrosin, Arginin*) können auf beiden Chromatogrammen genau erfaßt werden. — *Ausführung.* Zur Hydrolyse kocht man 10 mg Protein mit 5 n Salzsäure 24 Std am Rückflußkühler, verdampft anschließend im Vakuum bei 50—60° C zur Trockne und löst nach zweimaligem Aufnehmen mit Wasser und Wiedereindampfen in so viel 10%igem Propanol, daß 1 ml Lösung ungefähr 0,5 mg α-Aminostickstoff enthält. Die Menge des α-Aminostickstoffs und der Gesamtgehalt an Aminosäuren werden nach der Methode von D. D. van Slyke, D. M. McFadyen und P. Hamilton[1] bestimmt. Das Verfahren beruht auf der Decarboxylierung der Aminosäuren mit Ninhydrin und volumetrischer oder titrimetrischer Erfassung der freiwerdenden Kohlensäure (Fehler ± 3%). Die Chromatographie wird auf zwei Bogen Whatman-Papier Nr. 1 in je zwei aufeinander senkrechten Richtungen absteigend durchgeführt. Die Wanderungsstrecken in den beiden Richtungen betragen bei Chromatogramm A für Lösungsmittel I 37 cm, für IIa 27 cm, bei Chromatogramm B für I 45 cm, für IIb 35 cm. Von den Proteinhydrolysaten tropft man in der einen oberen Ecke des Papierbogens eine 20—25 μg α-Amino-N entsprechende Mengen so auf, daß der Fleckdurchmesser höchstens 1 cm beträgt. Für Chromatogramm A dient als Laufmittel I: Butanol-Essigsäure-Wasser (4:1:5) (obere Schicht). Die untere wird zur Luftsättigung in der Chromatographiekammer benutzt. Als Laufmittel IIa dient: 120 g m-Kresol (redest.), 60 g Phenol und 30 ml Pufferlösung (NaOH-Borsäure) p_H 9,2. Für Chromatogramm B in der ersten Richtung benutzt man Laufmittel I, in der zweiten Richtung IIb: 100 g m-Kresol (redest.), 100 g Phenol und 28 ml Pufferlösung p_H 9,2. Chromatographiert wird bis die Lösungsmittelfront die oben angegebenen Wanderstrecken durchlaufen hat. Anschließend werden die Chromatogramme in einem Kasten (40 –50° C, Föhn) 1 Std (1. Richtung), bzw. 3 Std (2. Richtung) getrocknet und dann genau 15 min im Thermostaten (95—105° C) erhitzt. Danach können die im UV fluorescierenden Flecke (außer Oxyprolin und Prolin) in 1 cm Abstand gerändelt, und Leerwerte von 10 cm² Inhalt bezeichnet werden. Oder man besprüht mit dem Ninhydrinreagens nach S. Moore und W. H. Stein[2] (1,5 ml für Chromatogramm B bzw. 1,0 ml für A) und entwickelt die Farbe in 15 min bei 55—60° C. Hiernach werden Flecke und Leerwerte in 2—3 mm-Streifen geschnitten und in numerierten Reagensgläsern mit 2 ml Farbreagens 20 min im siedenden Wasserbad erhitzt (3 „Nur-Farbreagensproben" werden mitgekocht) und bei 15 bis 20° C abgeschreckt. Mit einer Bürette versetzt man die Gläser ohne Papierstreifen (L_1) und die mit den Papierleerwerten (L_2) mit je 3 ml, die anderen mit je 8 ml 50%igem n-Propanol, schüttelt, filtriert (Faltenfilter Schl. & Sch. Nr. 687, 10 cm ∅) und mißt im Beckman-Spektrophotometer DU bei 570 mμ (2 cm-Küvetten). An Hand der Eichkurven (Standardaminosäurelösungen, die einzeln aufgetropft, entwickelt und ausgewertet werden) berechnet man die gefundenen Aminosäuremengen, nachdem man die Extinktionswerte $L_2 - L_1 = L_3$ (reiner Papierwert für 10 cm² Fläche errechnet) auf die Fläche des Aminosäurefleckes bezogen, zu L_1

[1] J. biol. Chemistry **141**, 671 (1941).

[2] J. biol. Chemistry **176**, 367 (1948); vgl. diese Z. **135**, 209 (1952).

addiert und diese Summe von dem doppelten Aminosäure-Extinktionswert abgezogen hat. Die Fehlerstreuung beträgt etwa 5—7%; sie nimmt bei Aminosäuremengen unter 0,08 μMol rasch zu.

E. Kofrányi[1] stellt kritische Betrachtungen über *die quantitative papierchromatographische Bestimmung von Aminosäuren in Proteinhydrolysaten* an. Beim Nacharbeiten der Methode von R. A. Boissonnas[2], die als eine der besten gilt, erhält der Verf. zwar verhältnismäßig gute *qualitative* Ergebnisse, aber bei Verwendung von Proteinhydrolysaten sind schon die Trennungen bestimmter Aminosäuren (AS), wie Leucin-Isoleucin, Alanin-Threonin, Glycin-Serin und Arginin-Lysin-Glutaminsäure-Asparaginsäure nur teilweise oder gar nicht zu erreichen. Auch ist die Lage verschiedener Flecke, z. B. die der Hexonbasen sehr schwankend, zum Teil sind die Flecke diffus ausgedehnt. Eigene Versuche des Verf. zur Verbesserung der Trennung durch Verwendung von 40 × 40 cm Bogen und Lösungsmitteln, die in der 1. Richtung aus n-Butanol-Eisessig-Wasser (70:15:15) in 2. Richtung aus wassergesättigtem Phenol bestanden, führten zur teilweisen Verkleinerung der Flecke und Trennung von Serin-Glycin und Threonin-Alanin. — Die in einer zweiten Arbeit von R. A. Boissonnas[3] angegebene Rastermethode zur Identifizierung der Flecken mit Ninhydrin wurde vom Verf. als praktisch ungeeignet gefunden. Auch die Sichtbarmachung durch UV-Licht (nach Erhitzen der Bögen auf 100° C) zeigte sich als unzuverlässig. Besprüht man jedoch die Bögen mit frisch bereiteter 0,01%iger Lösung des Natriumsalzes von Naphthochinon-(1,2)-sulfonsäure-(4) in Methanol und erwärmt 1 Std auf 60° C, so zeigen sich unter der Analysenlampe stark fluorescierende Flecke, die monatelang haltbar sind. Die Reaktion ist empfindlicher als die Ninhydrinreaktion. Die Verluste der Aminosäuren liegen hierbei zwischen 2 und 7%. — Die *quantitative* Auswertung der Chromatogramme gelang weder nach der Methode von Boissonnas, noch nach irgendeiner anderen. Dies liegt nicht an dem sehr guten Boissonnasschen Ninhydrinreagens, das zur Elution der ausgeschnittenen Flecke und nachfolgender Bestimmung der Farblösung im Photometer benutzt wurde, sondern an den AS-Verlusten durch die angegebenen Phasengemische während der Laufzeit (28—57% Verluste). Zugabe von Säuren zu den Phasengemischen erniedrigen zwar die Verluste ein wenig, aber sie bleiben noch beträchtlich und wechseln von AS zu AS, Phasengemisch zu Phasengemisch, Bogen zu Bogen, ja selbst auf einem Bogen. Offenbar werden die Aminosäuren irreversibel vom Papier absorbiert. Der Verf. glaubt nicht, daß es gelingen könnte, die angegebenen Fehler der quantitativen Papierchromatographie der Aminosäuren zu beseitigen. Hildegard Zimmermann-Telschow

Eine neue Methode der colorimetrischen Bestimmung von Aminosäuren nach dem Chromatographieren ist von F. A. Isherwood und D. H. Cruickshank[4] angegeben worden; sie beruht auf der Umwandlung der Tüpfel auf dem Chromatogramm in ihre gelben 2,4-Dinitrophenyl-(DNP-)Derivate und zwar mit Hilfe eines großen Überschusses von 2,4-Dinitrofluorbenzol. Diese Farbreaktion dient einerseits zur Ortsbestimmung auf dem Chromatogramm, ebenso aber auch als Grundlage für die nachfolgende colorimetrische Bestimmung. Bei dieser stören die großen Mengen an 2,4-Dinitrophenol, die während der Farbreaktion entstehen. Die Beseitigung

[1] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **299**, 129—138 (1955). Max-Planck-Inst. Arbeitsphysiol., Dortmund.

[2] Helv. chim. Acta **33**, 1966, 1975 (1955); vgl. diese Z. **135**, 208, 209 (1952).

[3] Helv. chim. Acta **33**, 1972 (1950); vgl. diese Z. **135**, 209 (1952).

[4] Nature (London) **174**, 123—126 (1954). Univ. Cambridge u. Dpmt. of Scient. a. Indust. Res. (England).

des 2,4-Dinitrophenols läßt sich recht elegant durch Behandeln mit 91%iger Schwefelsäure und gleichzeitiger Extraktion mit Benzol erzielen, wobei die DNP-Aminosäuren zurückbleiben, während das Dinitrophenol glatt in Lösung geht. Nach Verdünnen der Schwefelsäure auf 30% gehen auch die DNP-Verbindungen in Lösung, aus der sie sich mit einer Mischung von tert. Amylalkohol-Benzol ausziehen lassen, um nach Überführung in wäßrige Bicarbonatlösung colorimetriert zu werden. — Praktisch ist so zu verfahren, daß nach Durchführung der üblichen chromatographischen Operation zunächst das Lösungsmittel restlos weggetrocknet wird. Nun wird das Chromatogramm so gleichmäßig wie möglich — 5 ml/100 cm² — mit einem Lösungsmittelgemisch aus 60 mg Dinitrofluorbenzol, 33 ml Äthanol und 17 ml 0,2 Mol Boratpuffer p_H 8,4 (nur bei den beiden Aminodicarbonsäuren mit p_H 10,0) besprüht. Hierzu bedient man sich eines Ganzglas-Sprühgeräts und führt die Operation unter dem Abzug durch. Man läßt über Nacht bei Raumtemperatur im Dunkeln an der Luft oder gleich nach dem Sprühen durch 30minutiges Erhitzen bei 80° C trocknen. Die Aminosäuren erscheinen als orangegelbe Flecken auf blaßgelbem Grund. Dämpfen mit HCl bleicht den Papiergrund zu völligem Weiß und verbessert hierdurch die Erkennbarkeit der orange bleibenden Aminosäuretüpfel weiterhin. Zum Colorimetrieren werden die in Frage kommenden Stellen des Blattes ausgeschnitten und mit einem Gemisch aus 5 ml 0,2 m Boratpufferlösung p_H 8,4 und 10 ml Äthanol eluiert. Der Extrakt (etwa 0,5 ml) wird in einem gewöhnlichen Reagensglas von 15 × 1,5 cm aufgefangen, in dem auch zweckmäßig sämtliche weitere Operationen durchzuführen sind. Zunächst wird das alkoholische Eluat durch einen kalten Luftstrom zur Trockne eingedunstet, der Rückstand mit 1 ml 91 Gew.-%iger Schwefelsäure versetzt und das Reagensglas einige Sekunden lang bis zur völligen Auflösung der DNP-Aminosäuren geschüttelt. Dann schüttelt man weiterhin, zweckmäßig mechanisch, 3 min lang mit 3 ml gereinigtem Benzol[1], läßt 5 min absitzen, wobei sich die 2 Schichten restlos getrennt haben, und saugt die obere (Benzol-)Schicht sehr sorgfältig mit einer feinen Pipette ab. Diese Extraktion wird 5mal wiederholt, wonach die schwefelsaure Lösung der DNP-Aminosäuren als dinitrophenolfrei gelten kann. Nun werden unter guter äußerer Kühlung (empfohlen: Eis/Alkoholbad) 2 g feingepulvertes Eis in die Lösung gebracht und das Glas bis zum Schmelzen des Eises gut geschüttelt. Die Temperatur braucht unter diesen Bedingungen nicht über —6° C zu steigen, wobei noch keinerlei Zersetzung der DNP-Aminosäuren zu befürchten ist. Man extrahiert durch 3maliges Ausschütteln mit 3 ml einer 10 Vol-%igen Lösung von tert. Amylalkohol in Benzol, wobei jeweils 5 min absitzen gelassen und die klare obere Schicht mit einer Pipette abgezogen wird. Die vereinigten Extrakte werden mit 1 ml gesättigter, wäßriger Hydrogencarbonatlösung geschüttelt und bis zur Klärung stehengelassen. 0,5 ml der wäßrigen Schicht werden entnommen und bei 3650 oder 4047 Å photometriert. Es empfiehlt sich, eine Blindprobe in genau entsprechender Weise mit einem Papierausschnitt aus der unmittelbaren Nachbarschaft des Tüpfelflecks mit anzusetzen. Das beschriebene Verfahren erwies sich für so gut wie alle geprüften Aminosäuren als geeignet. Lediglich DNP-Glutaminsäure muß nach besonderer Vorschrift behandelt werden, da sie sich in 91%iger Schwefelsäure zersetzt. Hierüber sei auf die Originalarbeit verwiesen. Helles Licht, besonders grelles Sonnenlicht, ist von schädigendem Einfluß auf den Extinktionswert. Es wird daher vorsorglich empfohlen, entweder bei Tageslicht unter genügender Abschirmung, besser noch bei Kunstlicht zu arbeiten, wobei keine schädigende Beeinflussung eintritt.

R. Klockmann

[1] Reinigung durch wiederholtes Schütteln mit 98%iger Schwefelsäure, dann mit Wasser und Trocknen über Natriumsulfat.

Zur Bestimmung der Glutaminsäure in Proteinhydrolysaten wandeln A. Zamir und N. Lichtenstein[1] diese im Autoklaven fast vollständig in α-Pyrrolidon-α'-carbonsäure um. Letztere gibt bei Behandeln mit Hydroxylamin und Eisen(III)-chlorid — analog der Hydroxamsäurebestimmung nach F. Lipmann und L. C. Tuttle[2] — eine colorimetrisch auswertbare Farbreaktion. Mengen von 10 bis 50 Mikromolen können so in guter Übereinstimmung mit anderen Methoden ermittelt werden. — *Arbeitsweise.* 1,5—2 g Protein werden mit 20 ml Salzsäure (1 : 1) bei einer Ölbadtemperatur von 120—125° C 35 Std, nach Zugabe von 1 g Knochenkohle eine weitere Stunde am Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen werden dem Hydrolysat 10 ml Wasser zugefügt, dann wird filtriert und der Rückstand mit 25 ml Wasser gewaschen. Mit 7 n NaOH-Lösung wird der p_H-Wert auf 3—4 eingestellt und die Lösung 4 Std im Autoklaven auf 125° C erhitzt. Nach Filtration wird mit Wasser auf ein Endvolumen von 100 ml verdünnt. 8 ml dieser Lösung werden im Reagensglas mit 4 ml einer 50%igen (w/v) Hydroxylaminhydrochloridlösung in 2 n Natronlauge versetzt, das Glas wird mit einem mit Capillarrohr versehenen Gummistopfen verschlossen und 15 min im kochenden Wasserbad erwärmt. Zu 1,5 ml dieser Lösung werden nach Kühlen 1,5 ml Wasser und 2,5 ml $FeCl_3$-Reagenslösung zugefügt (hergestellt aus gleichen Volumina 2,5 n Salzsäure, 15%iger Trichloressigsäure und einer 5%igen $FeCl_3$-Lösung in 0,1 n Salzsäure). Die entstehende Farbe wird sofort mit einem photoelektrischen Klett-Summerson-Colorimeter mit Filter 54 gemessen. Als Vergleichslösung dient ein Gemisch aus 2,5 ml $FeCl_3$-Reagenslösung und 3 ml Wasser. Berechnung der Ergebnisse:

$$\text{Prozent Glutaminsäure} = \frac{a \times 1{,}14 \times 100000}{b \times (100 - m) \times 93{,}5}.$$

[a = Milligramm gefundene Pyrrolidoncarbonsäure; b = Gramm Proteineinwaage; m = Prozent Feuchtigkeit (Einwaage bei 100° C im Vakuum über P_2O_5 trocknen); 1,14 = Umwandlungsfaktor (Pyrrolidoncarbonsäure → Glutaminsäure); 93,5 = durchschnittlicher Prozentwert der durch Ringschluß in Pyrrolidoncarbonsäure umgewandelten Glutaminsäure]. H. Specker

Die freien Aminosäuren des menschlichen Blutplasmas wurden von W. H. Stein und S. Moore[3] durch Chromatographie an Dowex 50-X4-Säulen[4] bestimmt. Verff. fanden 28 ninhydrinpositive Substanzen in proteinfreiem Plasma, die zum größten Teil quantitativ erfaßt werden konnten. — *Arbeitsweise.* Je 25 oder 50 ml Blut aus der Armvene eines normalen, erwachsenen Mannes wurden in 50 ml-Zentrifugengläsern, in denen ein Heparinfilm angetrocknet war, gegeben, zentrifugiert, das Plasma entfernt und nochmals in neuen Gläsern ohne Heparin zentrifugiert. Die Proben wurden entweder sofort enteiweißt (ausführliche Schilderung der verschiedenen Operationen wie Dialyse, Fällung und Ultrazentrifugieren, am besten Fällung mit Pikrinsäure[5] oder bei —20° C aufgehoben. Nach Einengen der klaren, farblosen Flüssigkeit auf 5 ml wurde mit etwas Celite filtriert, gewaschen, auf 1 ml eingeengt und in ein Kunststoffkölbchen gespült (4—5 ml). Die Lösung wurde auf p_H 7 gebracht und 4 Std stehengelassen zwecks Oxydation von Cystein zu Cystin. Dann säuerte man mit 1 n Salzsäure auf p_H 2 an und chromatographierte an Dowex 50-X4-Säulen. Es wurde anfangs bei p_H 2,2 (30° C) eluiert (optimale Trennung

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 577—579 (1955). Univ. Jerusalem (Israel).
[2] J. biol. Chemistry **159**, 21 (1945).
[3] J. biol. Chemistry **211**, 915—926 (1954). Rockfeller Inst. Med. Res., New York.
[4] Moore, S., and W. H. Stein: J. biol. Chemistry **211**, 893 (1954); vgl. diese Z. **148**, 305 (1955/56).
[5] Hamilton, P. B., and D. D. van Slyke: J. biol. Chemistry **150**, 231 (1943).

von Taurin und Harnstoff), dann mit ansteigendem p_H-Wert (50° C) bis p_H 5,1 (75° C). Die Identifikation der Spitzen wurde papierchromatographisch durchgeführt. Verff. diskutieren anschließend ausführlich die qualitativen und quantitativen Ergebnisse ihrer Untersuchungen. HILDEGARD ZIMMERMANN-TELSCHOW

Die chemische Zusammensetzung von Ribonuclease wurde von C. H. W. HIRS, W. H. STEIN und S. MOORE[1] nach 22 und 70 Std Säurehydrolyse durch Chromatographie an Dowex 50-X 4-Säulen bestimmt. Eine frühere Analyse lieferte BRAND[2]. Ribonuclease A aus Rinderpankreas-Ribonuclease nach M. KUNITZ[3] und M. R. MCDONALD[4] gewonnen, wurde 24 Std luftgetrocknet und Feuchtigkeit, Asche, Gesamtstickstoff (17,8%) und Schwefel (3,78%) bestimmt. (Die Aminosäurenanalysen wurden entsprechend korrigiert.) — *Arbeitsvorschrift.* 2—3 mg Ribonuclease, in 0,5 ml 6 n Salzsäure gelöst, wurde in Kohlensäureschnee und Äthanol eingefroren, die Pyrexröhrchen (16×120 mm) evakuiert und verschlossen. Die Hydrolyse folgte paarweise in einem Ofen bei 110° ± 1° C. Nach Abkühlung wird zur Trockne eingedampft, über NaOH bei Raumtemperatur im Exsiccator getrocknet (20 Std), die einzelnen fast farblosen Rückstände werden in 0,5 ml warmem Wasser gelöst, durch 0,5 ml 0,2 m Natriumphosphatpuffer auf p_H 6,5 gebracht und unverschlossen zwecks Oxydation von Cystein zu Cystin 4 Std stehen gelassen. Danach fügt man 0,06 ml frisch bereitete 1 n Salzsäure und 2,0 ml 0,2 n Natriumcitratpuffer p_H 2,2 (der BRIJ 35 und Thiodiglykol enthält), hinzu (p_H 2,4). Bei all diesen Operationen tritt kein Verlust an Ammoniak auf. (Prüfung des Amido-Stickstoffs unabhängig von der Chromatographie mit der CONWAY-Mikrodiffusionstechnik nach LAKI u. Mitarb.[5]) Die Chromatographie wurde wie üblich an Dowex 50-X 4-Säulen[6] durchgeführt. Cystin wurde als Cysteinsäure nach SCHRAM u. Mitarb.[7] bestimmt. Tryptophan analysierte man nach alkalischer Hydrolyse mittels 1 ml 5 n Natronlauge auf 10 mg Probe in 8 Std bei 90° C und nachfolgender Neutralisation an 30 cm-Stärkesäulen mit 0,1 n Salzsäure als Eluans. (Es wurde wie bei BRAND kein Tryptophan gefunden.) Bei Serin und Threonin traten 16 und 8% Verluste auf durch langanhaltende Säurehydrolyse, wie an einem synthetischen Gemisch festgestellt wurde. Die Hydrolyse läuft am besten über 20 Std bei 110° C. Mögliche Verluste an Asparaginsäure, Glutaminsäure, Prolin, Arginin und Lysin werden diskutiert. Es wurden nach Korrektur 97% N und 99% des Gew. der Ribonuclease wiedergefunden. Die Analyse ergibt folgende 126 Aminosäurereste im Molekül (MG 13895): Asparaginsäure-16, Glutaminsäure-12, Glycin-3, Alanin-12, Valin-9, Leucin-2, Isoleucin-3, Serin-15, Threonin-10, Cystin-8, Methionin-4, Prolin-5, Phenylalanin-3, Tyrosin-6, Histidin-4, Lysin-10, Arginin-4, $(CONH_2)$-17. HILDEGARD ZIMMERMANN-TELSCHOW

[1] J. biol. Chemistry **211**, 941—950 (1954). Rockefeller Inst. Med. Res., New York.

[2] BRAND, E.: in J. H. NORTHROP, M. KUNITZ and R. M. HERRIOTT: Crystalline Enzymes, 2nd Ed. New York (1948).

[3] J. gen. Physiol. **24**, 15 (1940).

[4] J. gen. Physiol. **32**, 39 (1948).

[5] LAKI, K., D. R. KOMINZ, P. SYMONDS, L. LORAND and W. H. SEEGERS: Arch. Biochem. Biophysics **49**, 276 (1954).

[6] MOORE, S., and W. H. STEIN: J. biol. Chemistry **211**, 893 (1954); vgl. diese Z. **151**, 73 (1956).

[7] SCHRAM, E., S. MOORE and E. J. BIGWOOD: Biochemic. J. **57**, 33 (1954); vgl. diese Z. **147**, 215 (1955).